Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

151. BAND, 4. HEFT

MIT 18 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 11. JUNI 1956)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1956

3 expl.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Band 151 — Heft 4

Inhaltsverzeichnis

Originalabhandlungen

Seite

Eisenbrand, J., und **D. Pfeil,** Beitrag zur Bestimmung des Coffeins in verschiedenen Lebensmitteln. Mit 5 Textabbildungen 241

Zimmer, H., Ein Verfahren zur Bestimmung kleinster Nitritmengen . . . 258

Venugopalan, M., and **K. U. Mathai,** Studies on the Oxydation of Red Phosphorus by Potassium Permanganate in an Acid Medium. With 3 figures in the text 262

Castiglioni, A., Eine papierchromatographische Methode zum Nachweis von Wasser im Cyclohexanon und im Cyclohexanol 269

Wiele, H., Zur Borbestimmung in borhaltigen Düngemitteln 270

Csapó, F., M. Bihari, M. Gilde und **E. Sztankó,** Die quantitative Mikrobestimmung von Bor durch p_H-Messung von Mannitoborsäure 273

Wehber, P., Die Leukobase von Bindschedler's Grün als Redoxindicator in der Chelatometrie 276

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Chemischen Untersuchungsamt für das Saarland, Saarbrücken

Beitrag zur Bestimmung des Coffeins in verschiedenen Lebensmitteln*

Von

J. Eisenbrand und D. Pfeil

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 27. Februar 1956)

Die Bestimmung des Coffeins in coffeinhaltigen Lebensmitteln begegnet, wie bekannt, einem wachsenden Interesse, da der Verbrauch solcher Lebensmittel ständig wächst. Daher sind rasch ausführbare, zu Serienbestimmungen geeignete Methoden hier sehr erwünscht. Das klassische gravimetrische Verfahren von Lendrich u. Nottbohm[22] (vgl. auch Fendler u. Stüber[7]), welches wir zum Vergleich heranzogen, hat andererseits den Vorteil, daß es nach Extraktion und Zerstörung der Verunreinigungen durch Kaliumpermanganat mit der Darstellung und Auswägung kristallisierten Coffeins endet. Aber für Serienbestimmungen innerhalb kurzer Zeit ist es nicht geeignet. Dieser Mangel kann durch eine entsprechende Mikrotechnik unter Zuhilfenahme von Stickstoffbestimmungen vermindert werden, worüber bereits Arbeiten von Bower, Anderson und Titus[3], sowie insbesondere von Hamann[14] vorliegen.

Jedoch wird auch mit diesem Fortschritt noch nicht die für alle Fälle gewünschte Vereinfachung und Beschleunigung erzielt. Dies ist aber auf folgender Grundlage möglich: Coffein hat im Ultraviolett eine Lichtabsorptionsbande von der enormen Intensität, wie sie im Sichtbaren nur Farbstoffe haben.

Die quantitative Ausmessung dieser hohen Lichtabsorptionsbande wird von V. Henri[17] in seinen „Études de Photochimie" im Jahre 1919 erwähnt, ohne daß allerdings dort Meßzahlen veröffentlicht wurden. Jedoch sind Messungen an verwandten Verbindungen wie z. B. Harnsäure dort mitgeteilt. Eine historische Zusammenstellung weiterer Veröffentlichungen über quantitative Messungen der Lichtabsorption des Coffeins findet sich in der Tab. 1 (S. 242).

Wenn man die Lichtabsorption des Coffeins unter dem Gesichtspunkt betrachtet, wie selektiv sie ist, so kann man feststellen, daß es sich im Ultraviolett noch aus hunderten von farblosen Verbindungen, welche

* Auszugsweise vorgetragen auf der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, München, September 1955. Referate hierüber: Zeitschrift für Angew. Chem. 67, 721 (1955) ferner Mitteilungsblatt der Fachgruppe Lebensmittelchemie der Ges. D. Ch. 1956.

Tabelle 1. *Extinktionen und Extinktionskoeffizienten des Coffeins in wäßrigen Lösungen nach bisherigen Veröffentlichungen**

Lfd. Nr.	Autoren	E (0,001%) $d = 1$ cm in Wasser	ε_{max}	λ (mμ)
1	A. Castille u. E. Ruppol[4] (1928) .		10300	272
2	N. H. Ishler u. Mitarb.[18] (1948) .	0,510	9903**	272
3	R. S. Fisher u. Mitarb.[8] (1949) .	0,524	10175**	273
4	N. Jones u. R. L. Thatcher[19] (1954)	0,485	9417**	275
5	L. Kogan, F. J. di Carlo u. W. E. Maynard[20] (1953)	0,509	9883**	272
6	D. T. Englis u. J. W. Miles[6] (1954)	0,480	9320**	273
7	J. W. Miles u. D. T. Englis[25] (1954)	0,480	9320**	273
8	A. Schaller u. H. Klaushoffer[29,30] (1955)	0,508	9864**	272

gegebenenfalls zugleich mit ihm vorkommen können, heraushebt. Dies führte den einen von uns[5] vor einiger Zeit zu der Überlegung, daß sich das Coffein, wenn man Aufgüsse coffeinhaltiger Drogen herstelle, in dem Ultraviolettspektrum dieser Aufgüsse direkt zeigen müsse. Die seinerzeit (1932) veröffentlichten Versuche bestätigten dies. Es ergab sich, wenn man die Spektra solcher Aufgüsse mit den Spektren entsprechend konzentrierter reiner Coffeinlösungen verglich, daß sich das Coffein etwa in der Höhe, die die Bande auch bei reinem Coffein besitzt, aus den Stoffgemischen, wie sie die Aufgüsse von Kaffee und Tee darstellen, einwandfrei heraushebt. Man konnte daher daran denken, schon mit einem solch einfachen spektrographischen Verfahren das Coffein in Tee- und Kaffeeaufgüssen zu bestimmen. Auch wurde schon damals erkannt, daß ein solches optisches Verfahren sich zur Bestimmung von Coffein in Mikromengen eignete, und daß 0,1 ml und weniger aus einem Aufguß (z. B. einer Tasse) Kaffee oder Tee hierzu genügten. Wie sich inzwischen erwiesen hat (unter 2.), ist vielfach zweckmäßig die Mikroanalyse des Coffeins mit einer vorherigen chromatographischen Trennung zu verbinden und so eine möglichst von Verunreinigungen nicht gestörte Coffeinbestimmung zu erreichen.

Aber es gibt auch zahlreiche Fälle, wo es bei Kaffee- und Teeaufgüssen auf orientierende Coffeinbestimmungen ankommt. Diese sind, wie im folgenden gezeigt werden soll, auch ohne eine chromatographische Abtrennung des Coffeins möglich, wenn man im weiteren Ausbau der von J. Eisenbrand[5] vorgeschlagenen Bestimmung der Extinktionskoeffizienten der Aufgüsse diese mit einem rechnerischen Näherungsverfahren auswertet, welches anschließend unter 3. beschrieben werden soll.

* Über die Lichtabsorption des Coffeins in Chloroformlösungen siehe D. T. Englis u. J. W. Miles[6].

** Von uns berechnet aus E (Spalte 3).

Die ersten Arbeiten[4, 5] über die Lichtabsorption des Coffeins wurden mit einer photographischen quantitativen Methodik durchgeführt. Sie blieben vereinzelt, denn es spielt vor allem für die serienmäßige Ausführbarkeit von solchen Untersuchungen eine gewisse Rolle, wenn der Umweg über die photographische Platte gespart werden kann, zudem ist die Fehlergrenze der photographischen Aufnahme von Spektren stets größer als die

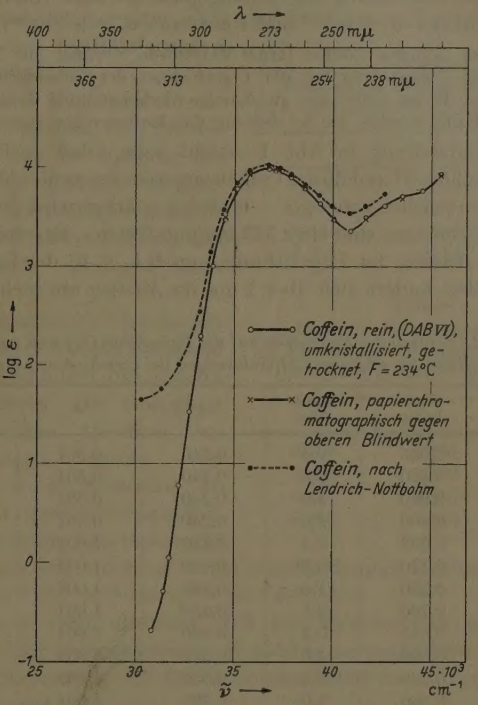

Abb. 1. Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Coffeins in Wasser

von photoelektrischen Methoden[21, 32]. Bei letzteren wurde durch die Arbeiten von v. Halban u. Geigel[12] und von v. Halban u. Siedentopf[13] die Möglichkeit eröffnet, Extinktionen auf einige Promille genau zu messen. Schließlich genügen nach v. Halban u. Ebert[10] einzelne Messungen der Extinktion an günstigen Spektralstellen, wie bei der Colorimetrie.

Die Firma Zeiss hat in ihrem Spepho ein Meßgerät für das Sichtbare und für das Ultraviolett mit einem Multiplier (Radiotron RCA, 1 P 28) entwickelt. Dieses stand uns zur Verfügung. Sein besonderer Vorzug ist seine verhältnismäßig große Lichtstärke, welche es gestattet, den Spalt des Spektrographen so eng zu machen wie bei photographischen Methoden, so daß auch feine schmale Absorptionsbanden

richtig gemessen werden können*. Auch bei breiten Banden ist es sehr wichtig, mit engem Spalt arbeiten zu können, da solche oft — und dies ist auch bei der Coffeinbande der Fall, wie gleich gezeigt wird — einen sehr steilen Absorptionsanstieg in gewissen Spektralgebieten zeigen.

1. Messung der Lichtabsorption reiner Coffeinlösungen

Abb. 1 (S. 243) zeigt die Lichtabsorption des Coffeins in der bekannten logarithmischen Darstellung der Abhängigkeit des log ε von der Wellenzahl (vgl. Hartley u. Baly[32] und Pestemer u. Scheibe[28]).

Reinigung des Coffeins. Coffein (DAB VI) wurde zweimal aus Wasser umkristallisiert und 2 Tage lang bei 105° C getrocknet, der Schmelzpunkt betrug 234° C. Auf diese Weise sollte eine gleichartige Vorbehandlung dieses Standardcoffeins gewährleistet werden, wie bei dem aus den Kaffeeproben isolierten Coffein.

Aus der Darstellung in Abb. 1 ersieht man, daß zwischen den Schwingungszahlen 31 und 35 das Coffein einen enorm steilen Absorptionsanstieg besitzt, welcher von log $\varepsilon = 0$ bis log ε fast gleich 4 geht. Die zugehörigen Wellenlängen sind etwa 323 mμ und 286 mμ. Es erfolgt also fast auf 1 mμ ein Anstieg im Logarithmus von 0,1, d. h. der Extinktionskoeffizient selbst ändert sich über 1 mμ im Anstieg um mehr als 20%.

Tabelle 2. *Einfluß der Spaltbreite auf die Extinktion (E) und auf den Extinktionskoeffizienten wäßriger Coffeinlösungen bei verschiedenen Wellenlängen*

Nr.	λ (mμ)	Spalt (mm)	Spalt (mμ)	E	d	ε
1	273	0,055	0,4	0,240	0,501	9302
		0,120	0,6	0,240	0,501	9302
		0,260	1,0	0,240	0,501	9302
		0,800	2,5	0,240	0,501	3902
2	273	0,052	0,4	0,480	1,001	9311
		0,110	0,6	0,480	1,001	9311
		0,250	1,0	0,480	1,001	9311
		0,760	2,5	0,480	1,001	9311
3	310	0,045	0,5	0,340	1,001	6,59
		0,092	1,0	0,340	1,001	6,59
		0,220	1,5	0,335	1,001	6,49
		0,660	3,0	0,335	1,001	6,49
4	310	0,045	0,5	0,620	2,001	6,01
		0,095	1,0	0,620	2,001	6,01
		0,220	1,5	0,600	2,001	5,82
		0,660	3,0	0,540	2,001	5,33
5	310	0,045	0,5	1,600	5,001	6,21
		0,094	1,0	1,525	5,001	5,92
		0,220	1,5	1,455	5,001	5,65
		0,660	3,0	1,045	5,001	4,05

Bei Nr. 1 und 2 enthielten die Coffeinlösungen 1 mg-% ($5{,}15 \cdot 10^{-5}$ mol/l) und bei Nr. 3, 4 und 5 enthielten sie 1000 mg-% ($5{,}15 \cdot 10^{-2}$ mol/l).

* Vgl. Hansen, G: Optik 8, 251 (1951).

Solche Anstiege können, wie erwähnt, nur mit sehr engem Spalt gemessen werden. Tab. 2 zeigt die Abhängigkeit der Extinktionskoeffizienten von der Spaltbreite. Es ergibt sich hieraus, daß der Spalt in dieser Spektralgegend nicht über 0,05 mm liegen darf.

Man ersieht, daß mittlere Extinktionen im Gebiet des steilen Anstiegs, z. B. bei 310 mμ, eine beachtliche Abhängigkeit von der Wellenlänge haben, im Maximum dagegen keine. Dazwischen gibt es Übergänge. Kleine Extinktionen (unter 0,35) sind dagegen auch im steilen Gebiet der Bande von Spaltänderungen kaum beeinflußt.

Ein weiteres Kriterium für die genügende Reinheit des Lichtes ergibt sich aus der Messung der Extinktionen gleicher Wellenlängen bei wechselnden Schichtdicken. Eine solche Prüfung des LAMBERTschen Gesetzes zeigt Tab. 3.

Tabelle 3.
Prüfung des LAMBERTschen *Gesetzes bei $\lambda = 300$ mμ und Spaltbreite 0,045 (0,5 mμ)*

d	E	ε
0,501	0,049	189,9
1,001	0,100	194,0
2,001	0,210	203,7
5,001	0,490	190,3

Das LAMBERTsche Gesetz gilt also für unsere Zwecke genügend genau. Die Reinheit des Lichtes ist ausreichend. Die Gültigkeit des BEERschen Gesetzes bei Coffeinlösungen wurde von SCHALLER u. KLAUSHOFER an Hand der Literatur[29] diskutiert. Die Gültigkeit des Gesetzes ergibt sich auch aus den von ihnen selbst veröffentlichten Messungen in einem Bereich von $1{,}09 \cdot 10^{-5}$ bis $2{,}18 \cdot 10^{-3}$ mol/Liter.

Tabelle 4.
Ermittlung des Extinktionskoeffizienten (ε) bei $\lambda = 273$ mμ im analytisch günstigsten Bereich von E, für $c = 5{,}15 \cdot 10^{-5}$ mol/l

E	d	ε
0,482	1,001	9350
0,480	1,001	9311
0,485	1,001	9408
0,240	0,501	9302

Die Tab. 4 zeigt ebenfalls, daß bei Extinktionen unter 0,5 bei $\lambda = 273$ mμ für photoelektrische Methoden der geeigneteste Messbereich liegt. Die Berechnung der Extinktionskoeffizienten erfolgt nach der bekannten Formel:

$$\varepsilon = \frac{E}{c \cdot d}$$

(c = Konzentration in Mol je Liter (entsprechend 0,001%), d = Schichtdicke in Zentimeter.)

Für ε ergibt sich aus obigen Messungen ein Mittelwert von 9342. Die Abweichungen nach beiden Seiten liegen in der Größenordnung von 5 Promille. Dieser von uns festgestellte Wert liegt sehr nahe bei dem von ENGLIS u. MILES gemessenen von 9320 (siehe Tab. 1, S. 242). Die Sicherung dieses Wertes wurde von uns nun noch mit Hilfe eines unabhängigen Standards angestrebt. Hierzu wurde reinstes Kaliumnitrat verwendet.

Dieses besitzt eine Spektralbande bei 303 mμ. Diese Bande wurde nun mit Hilfe einer Quecksilberquarzlampe (Org. Hanau St 40) gemessen. Es ergab sich im Maximum der Bande bei 302,9 mμ ein Extinktionskoeffizient $\varepsilon = 7{,}05$.

Dieser Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenze mit den von v. Halban u. Ebert[9] (6,910; 6,944) und von v. Halban u. Eisenbrand[10, 11] (6,93), veröffentlichten Werten überein, sowie mit den von Kortüm[21] mitgeteilten Absorptionskurven. Nun wurde das gesamte Spektrum dieser Nitratbande durchgemessen, um Anschluß an die Eichwerte von v. Halban u. Eisenbrand[11] zu bekommen. Das Ergebnis zeigt die Tab. 5.

Tabelle 5. *ε-Werte von Standardlösungen von Kaliumnitrat*

λ (mμ)		ε Messungen von v. Halban u. Eisenbrand (1927)	ε jetzige Messungen mit Spepho
334	(334,1)	0,43	0,42
	(313,2)		5,20
313	(312,6)	5,26	5,30
303	(302,9)	6,93	7,05
297	(296,7)	6,84	6,80
289	(289,4)	5,61	5,60
280	(280,4)	3,68	3,70
265	(265,3)	1,56	1,52
254	(253,7)	3,59	3,85

Der Vergleich dieser Zahlen läßt verschiedene interessante Schlüsse hinsichtlich der Unterschiede der in den Jahren 1922—1927 verwendeten Apparaturen[9, 10, 11, 12, 13] und des jetzt verwendeten Spepho-Photometers zu. Die jetzt möglichen engen Monochromatorspalte gestatten es z. B. ohne weiteres, die beiden Quecksilberlinien 312,6 mμ und 313,2 mμ zu trennen, während bei den ersten beschriebenen Apparaturen[12, 13] wesentlich größere Spaltbreiten gewählt werden mußten, um ausreichend meßbare Photoströme im Ultraviolett zu bekommen. Es war daher damals noch nicht möglich z. B., die beiden Linien 312,6 und 313,2 getrennt zu messen. Der eine von uns jetzt gemessene Einzelwert liegt mit 5,30 über dem Wert der alten Eichung und der andere mit 5,20 darunter. Nimmt man das Mittel dieser beiden Werte, so erhält man 5,25 und dieser Wert stimmt sehr gut mit dem 1927 gemessenen Wert von 5,26 überein.

Die Möglichkeit, solche nahe beieinanderliegende Spektrallinien zu trennen, stellt zweifellos einen Fortschritt der neuen photoelektrischen Apparaturen dar.

Die in Tab. 5 ferner zusammengestellten ε-Werte lassen erkennen, daß auch außerhalb des Bandenmaximums trotz der verschiedenen ver-

wendeten Apparaturen eine gute Übereinstimmung herrscht. Die Abweichungen betragen auch im Minimum (265 mμ) und bei sehr steilem Anstieg (334 mμ) nur wenige Prozente relativen Fehlers und kommen bei Aufzeichnungen einer Spektralkurve normaler Größe fast nicht zum Ausdruck. Die folgende Tab. 6 zeigt nun die Extinktionskoeffizienten von Kaliumnitratlösungen in Wasser mit der Wasserstofflampe gemessen. Diese Werte stimmen gut mit den mit der Quecksilberlampe gemessenen überein.

Tabelle 6. *ε-Werte einer Standardlösung von Kaliumnitrat* (c = 0,1000 mol/l)

λ in mμ		d = 1,001 E 1 cm	ε
abgelesen	korrigiert		
250,0	(250,2)	0,900	9,00
260,0	(260,3)	0,142	1,42
270,0	(270,4)	0,180	1,80
280,0	(280,5)	0,340	3,40
290,0	(290,4)	0,550	5,50
300,0	(300,5)	0,700	7,00
310,0	(310,6)	0,620	6,20
320,0	(320,4)	0,325	3,25
330,0	(330,3)	0,085	0,85
340,0	(340,3)	0,010	0,10

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die von uns jetzt benützte Apparatur eine sehr gute Wiedergabe bekannter Eichzahlen zeigt und damit uns das Kriterium einwandfreien Arbeitens hinsichtlich der Messung von Lichtintensitäten erbrachte.

Jedoch erschien uns die Überprüfung der Wellenlängenwiedergabe durch die Skala des Photometers noch erforderlich zu sein (Tab. 7).

Bei Berücksichtigung der erforderlichen kleinen Korrekturen der mit

Tabelle 7. *Eichung der Wellenlängenskala Spepho mit Hilfe der Quecksilberlinien*

Wellenlänge λ (mμ) der Hg-Linien[15]	Ablesung am Spepho	Differenz in mμ	Wellenlänge λ (mμ) der Hg-Linien[15]	Ablesung am Spepho	Differenz in mμ
334,14	334,4	0,3	275,27	275,8	0,5
313,18	313,8	0,6	269,97	270,4	0,4
312,56	313,1	0,5	265,37	265,6	0,3
			265,21		
302,35	302,8	0,5	253,47	253,7	0,2
302,15			253,65		
296,73	297,2	0,5	248,20	248,4	0,2
292,54	293,0	0,5	246,40	246,6	0,2
289,36	289,8	0,4	239,96	240,2	0,2
280,35	280,9	0,5	237,84	238,0	0,2

der Wasserstofflampe aufgenommenen Spektren würde allerdings das Maximum der Coffeinbande nicht bei 273 mμ, sondern bei 272,5 mμ liegen. Im folgenden wird jedoch immer der runde Wert 273 mμ benützt werden.

2. Chromatographische Abtrennung und spektrophotometrische Bestimmung des Coffeins

Es wurde nun zunächst eine Isolierung des Coffeins angestrebt. Nach verschiedenen Vorversuchen, wobei unter anderem auch die Permanganatoxydation von Lendrich u. Nottbohm[22] im Mikromaßstab

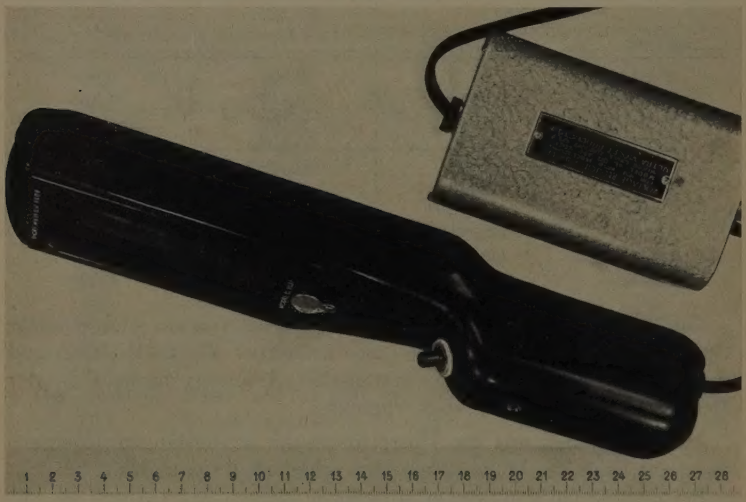

Abb. 2. Mineralight-Lampe

angewendet wurde, ohne das Coffein jedoch fest abzuscheiden, und anschließend die Lichtabsorption gemessen wurde, bot sich schließlich als einfachstes Verfahren eine papierchromatographische Abtrennung des Coffeins an naturgemäß ohne Verwendung von Sprühreagentien.

Die neuerliche Entwicklung moderner Quarzlampen, welche nicht die Linie 366 mμ, sondern die Quecksilberresonanzlinie 253,7 mμ in größter Stärke ausstrahlen, kam hier zu Hilfe. Wir verwendeten ein amerikanisches Modell „Mineralight“*.

* Mineralight: Hersteller Ultra-Violet-Products Inc. South-Pasadena, Californien, zu beziehen durch Frazer & Hansen UltraViolet-Products Inc., San Franzisko, Californien. Gewicht ½ kg, ebensoviel wiegt der Transformator. Auch die Hanauer-Quarzlampengesellschaft bringt neuerdings eine Lampe mit Strahlungsschwerpunkt 253,7 heraus.

Wenn man nun nochmals in Abb. 1 das Coffeinspektrum betrachtet, so kann man am oberen Rande die Einzeichnung der Quecksilberlinien erkennen. Man sieht, daß das Maximum des Coffeins zwar nicht bei der Linie 254 mμ liegt, aber nicht sehr weit davon. Demgegenüber erkennt man, daß die Quecksilberlinie 366 mμ, welche sonst sehr gerne zu Fluorescenzuntersuchungen verwendet wird, hier ungeeignet ist, da sie völlig außerhalb der spektralen Bande des Coffeins liegt. Dagegen ist die Lichtabsorption des Coffeins bei 254 mμ noch so groß, daß das Coffein noch in Schichtdicken von 1 Zehntausendstel Zentimeter (1 μ) das Licht zum großen Teile verschluckt. Solche Schichtdicken treten aber auf bei der üblichen Papierchromatographie, also muß man die Coffeinabsorption bei Auftropfungen auf Papier sichtbar machen können. Man braucht nur einen passenden Fluorescenzschirm dazu. Wie unsere Versuche ergaben, kann nun das Papier selbst (Sch. & Sch. 2043b) als solcher dienen.

Nun wurde geprüft, bis zu welcher Verdünnung Coffeinlösungen, wenn man sie auf das Filtrierpapier auftropft, sich mit Hilfe ihrer Lichtabsorption feststellen lassen. Hierzu legt man das Papier mit den getrockneten Auftropfungen der Coffeinlösung auf das durch ein blaues Lichtfilter abgeschirmte Fenster der Mineralight-Lampe. Das Papier wird durchleuchtet und fluoresciert an seinen unberührten Stellen hell, während dort wo Coffein sich befindet, dunkelblaue Flecken sind. Bei diesen Flecken kann man, wenn man sie mit dem bloßen Auge beobachtet, im Zweifel sein, ob es sich um schwache Fluorescenzen oder um Lichtabsorptionen handelt. Coffeinfluorescenzen hat auch tatsächlich A. Andant[2] festgestellt, wenn er Coffein mit kurzwelligem Lichte bestrahlte. Kogan, di Carlo u. Maynard[20], welche zur Isolierung des Coffeins ebenfalls die Mineralight und eine papierchromatographische Methode benutzten, nennen Coffeinflecken, die sie durch eine chromatographische Trennung mit Isopropylalkohol/Salzsäure erhalten haben, auch „fluorescent areas". Es ist hier weiterhin zu bedenken, daß die Mineralight-Lampe zwar hauptsächlich kurzwelliges Ultraviolett ausstrahlt. Aber das verwendete Blaufilter ist so durchlässig, daß es auch das allerdings nur in geringem Maße vorhandene längerwellige Ultraviolett von 313 mμ und 366 mμ durchläßt. Als störendes Falschlicht, welches unerwünschte schwache Fluorescenzeffekte hervorruft, läßt sich daher ohne Zusatzfilter das längerwellige UV nicht ganz vermeiden. Jeder Zweifel, ob es sich um Lichtabsorption oder Fluorescenz handelt, kann aber durch Vorschaltung eines geeigneten Gelbfilters (Schott & Gen. OG 4, 2 mm) beseitigt werden. Es zeigten sich nun die Coffeinflecke als graue bis schwarze Flecken auf hellem Grund. Zur Arbeitsvereinfachung kann man übrigens runde Lichtfilter verwenden und diese wie Brillengläser in eine Brille einsetzen. Es können so die dunkeln Coffeinflecken noch gut erkannt

werden, wenn Mengen von 5 μg Coffein aufgetropft sind. Statt mit dem Auge kann man auch mit Kontaktphotographie arbeiten. Hierzu setzt man den photographischen Film oder die Platte direkt auf das Papier und belichtet mit der Lampe einige Sekunden. Verwendet wurde Agfa Isorapid, Lichtfilter sind in diesem Falle zwischen Papier und Film nicht erforderlich. Die Umkehr eines so erhaltenen Kontaktnegativs zeigt Abb. 3.

Abb. 3. Coffeinflecken auf Filtrierpapier, durch kurzwelliges Ultraviolett sichtbar gemacht

Man kann also auf diese Weise ohne Zuhilfenahme von Reagentien und ohne Photometer in kürzester Frist den Verbleib des Coffeins bei chromatographischen Trennungen feststellen. Hat man das Coffein gefunden, so schneidet man den Coffeinfleck aus und löst ihn in Wasser. Unsere Arbeitsweise ist in dieser Hinsicht ähnlich der von Acker, Diemair, Pfeil u. Schiffner[1] zur Bestimmung des Kreatinins.

Arbeitsverfahren

Als Verteilungsflüssigkeit diente ein Gemisch Butanol-Eisessig-Wasser (8,0 : 0,5 : 11,5), d. h. ein modifiziertes Gemisch nach Partridge[27]. Diese Zusammensetzung wurde gewählt, weil sich durch unsere Versuche ergab, daß mit ihr die Trennung von Coffein und Trigonellin sehr gut durchzuführen ist.* An zahlreichen Chromatogrammen wurde ein mittlerer R_f-Wert für Coffein von 0,63 und für Trigonellin von 0,1 ermittelt. Unser schließliches Verfahren war folgendes:

* Übrigens läßt sich auf diese Weise auch das Coffein von dem von Merl u. Beitter[24] im Malzkaffee nachgewiesenen Maltol trennen. Wir fanden für Maltol einen R_f-Wert von 0,75. Erwähnenswert dürfte hier noch sein, daß die R_f-Werte von Kogan, di Carlo u. Maynard für Coffein 0,78 und für Trigonellin 0,59 sind, bei Verwendung von Wyatts-Lösungsgemisch[33].

0,1 ml eines in üblicher Weise mit 4 g im Hundert, d. h. mit 6 g je Tasse hergestellten Kaffeeaufgusses werden mit einer Blutzuckerpipette und später besser mit einer auf 0,0002 ml Fehlergrenze geeichten Mikrometerspritze* unter dauerndem Trocknen (Föhn) auf ein Filterpapier, Sch. & Sch. 2043 b, aufgetragen. Das Papier wird dann in eine Chromatographierkammer eingebracht und mit der organischen Phase der obengenannten Verteilungsflüssigkeit chromatographiert. Nach 5—6 Std ist die Lösungsmittelfront genügend weit gewandert.

Nun nimmt man den Bogen aus der Kammer und trocknet ihn bei 100° C so lange, bis das Butanol entwichen ist. Dies dauert im allgemeinen weniger als ½ Std, (Geruchsprobe). Darauf werden die Flecken mit der Mineralight-Lampe wie oben beschrieben gesucht und mit Bleistift markiert. Hierauf schneidet man aus und bringt das Filterstückchen in ein mit 10 ml destillierten Wasser (Vollpipette) beschicktes, mit Glasstopfen versehenes Reagensglas. Nach einstündigem Stehen unter mehrmaligen gründlichem Umschütteln gießt man unter Zurücklassung des Filterstückchens die Lösung in Quarzküvetten (d = 0,5—1 cm) und mißt die Extinktion in einem Ultraviolett-Spektralphotometer bei 273 mμ gegen einen Blindwert. Die Wahl dieses Blindwertes macht gewisse Schwierigkeiten. Englis u. Miles[6] haben vorgeschlagen, unbenützte Papierstücke auszuschneiden und in gleicher Weise zu behandeln wie die ausgeschnittenen Coffeinflecken. Dies erscheint jedoch deswegen keine ganz exakten Blindwerte zu geben, weil, wie unsere Untersuchungen zeigen, das chromatographisch isolierte Coffein noch kleine Mengen von Verunreinigungen enthält, die sich spektral auswirken (siehe auch Abb. 1). In dieser Beziehung verhält es sich übrigens nicht anders als das nach der alten Methode von Lendrich u. Nottbohm[22] isolierte Coffein. Wenn in beiden Fällen auch diese Verunreinigungen im Maximum der Absorptionsbande des Coffeins nur wenige Prozente Abweichungen in der Extinktion bedeuten, so müssen sie doch entsprechend berücksichtigt werden. Dies erscheint uns auf folgende Weise möglich:

Es wurde auf der mit Hilfe der Mineralight-Lampe ohne Vorschaltung eines Gelbfilters deutlich sichtbar gemachten Bahn, die verschiedene Stoffe bis zur Lösungsmittelfront gezogen haben, ein etwa gleich großer Fleck wie der Coffeinfleck oberhalb und unterhalb des Coffeinfleckes ausgeschnitten und in gleicher Weise wie der Coffeinfleck behandelt. Nun wurde die Extinktion des gelösten Coffeins gegen die ebenfalls gelösten Verunreinigungen oberhalb und unterhalb des Coffeinfleckes gemessen und zwar so, daß einmal gegen den oberen Blindwert und einmal gegen den unteren Blindwert gemessen wurde. Die Messung gegen das in Richtung auf die Lösungsmittelfront über dem Coffein liegende Papierstück wurde als Messung gegen den „oberen Blindwert", entsprechend die andere Messung gegen den „unteren Blindwert" genannt. Dann wurde das Mittel aus den beiden Extinktionswerten des Coffeins gezogen. Dieses Mittel wurde als „Coffein gegen mittleren Blindwert" bezeichnet. Die gesuchte Menge Coffein im Aufguß ergab sich, wenn 0,1 ml auf das Chromatogramm aufgetragen wurden, unter Verwendung des in Tab. 4 mitgeteilten Extinktionskoeffizienten zu

$$x = 207{,}7 \cdot E \text{ (mg \%)},^{**}$$

wobei E die gegen den Blindwert gemessene Extinktion für die Schichtdicke 1 cm darstellt. Die Umrechnungen auf die Tasse (150 ml) ergab sich durch Multiplikation von x mit 1,5.

Die aus dem Kaffee durch den Brühaufguß ausgezogene Menge, berechnet in Prozenten des Kaffees, ergibt sich, wenn 4 g Kaffee mit 100 ml Wasser aufgebrüht

* Zu beziehen durch Vetter & Hormuth, Heidelberg, Agla-Mikrometerspritze.

** Die im Mitteilungsblatt (1956) angegebene Formel x = 187 · E (mg%) bezieht sich auf unbenutzte Filtrierpapierstücke als Blindwert.

werden, für die gleichen angewandten Untersuchungsmengen und Schichtdecken zu

$$y = 5{,}19 \cdot E\,(\%).$$

Wie im folgenden nachgewiesen wird, werden die im Mittel am besten mit dem gravimetrischen Verfahren übereinstimmenden Werte bei Messung der Lichtabsorption gegen den „oberen Blindwert" erzielt.

Bevor nun in die Prüfung der Frage, welcher Blindwert der beste sei, eingetreten wird, ist es erforderlich zu prüfen, wieviel aus dem Kaffee in die wäßrige Aufbrühung übergegangen ist. Denn diese wäßrige Aufbrühung, welche zum Chromatographieren dient, ist naturgemäß anders hergestellt als die Extraktion des Coffeins nach Lendrich u. Nottbohm[22], bei welcher zuerst mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert wird, anschließend in wäßrige Phase aufgenommen und gereinigt wird. Demgegenüber wird bei der chromatographischen Bestimmung anschließend zweiphasig, d. h. wäßrig-nichtwäßrig mit einem Wasserbutanolgemisch gearbeitet.

Nun liegen in der Literatur verschiedene Angaben vor[23, 31], wonach die wäßrige Extraktion das Coffein nicht so vollständig aus dem Kaffee herausholt, wie dies bei dem Verfahren von Lendrich u. Nottbohm[22] der Fall ist. Um hier Vergleiche ziehen zu können, haben wir untersucht, wieviel Coffein im wäßrigen Brührückstand und bei unserem Brühverfahren zurückblieb. Dieses Brühverfahren ist folgendes:

4 g Kaffee wurden mit 100 ml kochenden Wassers übergossen und bis zum Erkalten (etwa ½ Std) ziehen gelassen. Dann wurde durch ein Filter (Sch. & Sch. Nr. 589) abfiltriert und im Rückstand eine Coffeinbestimmung nach Lendrich u. Nottbohm[22] ausgeführt. Die erhaltenen ausgewogenen Mengen Rückstand wurden dann in Abzug gebracht von dem nach dem gravimetrischen Verfahren im Kaffee bestimmten Gesamtcoffeinmengen, so daß durch dieses Differenzverfahren die Menge des Coffeins im Aufguß ermittelt wurde. Die Ergebnisse zeigt Tab. 8.

Tabelle 8. *Coffein gravimetrisch nach* Lendrich u. Nottbohm

Nr.	im Kaffee %	im Brührückstand %	im Aufguß %	Ausbeute % im Aufguß
1	1,20	0,072	1,13	94,1
2	1,11	0,070	1,04	93,7
3	1,15	0,055	1,09	94,9
4	1,62	0,040	1,58	97,5
5	1,27	0,082	1,19	93,5
6	1,55	0,075	1,47	95,2
7	1,12	0,087	1,03	92,2
8	1,22	0,085	1,13	93,0
9	1,21	0,055	1,16	95,5
10	1,39	0,057	1,33	95,9
11	1,22	0,062	1,16	94,9
12	1,47	0,020	1,45	98,6

Aus der letzten Spalte ersieht man, daß bei den von uns benutzten Aufbrühverfahren das Coffein in allen Fällen zu über 92% in den Brühaufguß geht und manchmal bis über 98% erreicht. Der Kaffee war dabei fein vermahlen und die Teilchengröße war im Durchschnitt 80 μ. Die spektralphotometrischen Untersuchungen der wäßrigen Lösungen dieser Extrakte aus dem Brührückstand des Kaffees ergab, daß sie nur zu einem Teil aus Coffein bestanden und zwar lagen die Coffeinmengen, wenn man sie mit dem im nächsten Abschnitt beschriebenen optischen Näherungsverfahren bestimmte, im Mittel zwischen 30 und 80% des gesamten Extraktes. Damit erhöhen sich in verschiedenen Fällen die Ausbeuten des Coffeins bei dem von uns benützten Aufbrühverfahren auf mindestens 95% und höher. Da aber, wie bereits Abb. 1 gezeigt hat, die Reinheit des Coffeins nach diesem gravimetrischen Verfahren an und für sich nicht 100%ig ist und das Verfahren damit wie eine Reihe anderer Verfahren der Lebensmittelchemie ein konventionelles ist, so wurde hier davon Abstand genommen, diese optisch ermittelten Korrekturen im einzelnen zu berücksichtigen. In einer späteren Arbeit soll hierauf jedoch näher eingegangen werden.

Tabelle 9. *Coffein chromatographisch-spektrophotometrisch*

Nr.	gravimetrisch (L.-N.)	UB	OB	MB	Fehler gegen OB	% Fehler
1	1,13	0,99	1,07	1,03	— 0,06	— 5,3
2	1,04	1,46	1,04	1,25	± 0,00	± 0
3	1,09	1,02	1,09	1,05	± 0,00	± 0
4	1,58	1,65	1,55	1,60	— 0,03	— 1,9
5	1,19	1,38	1,17	1,27	— 0,02	— 1,7
6	1,47	1,46	1,62	1,54	+ 0,15	+ 11,0
7	1,03	1,14	1,04	1,09	+ 0,01	+ 1,0
8	1,13	1,00	1,09	1,05	— 0,04	— 3,5
9	1,16	1,07	1,20	1,13	+ 0,04	+ 3,5
10	1,33	1,30	1,48	1,39	+ 0,15	+ 11,3
11	1,16	0,97	0,99	0,98	— 0,17	— 15,0
12	1,45	1,30	1,37	1,33	— 0,08	— 5,5

Zeichenerklärung: *L.-N.* Lendrich-Nottbohm,
U B gemessen gegen den unteren Blindwert,
O B gemessen gegen den oberen Blindwert,
M B berechnet auf den mittleren Blindwert

Die Tab. 9 zeigt einen Vergleich, der im Aufguß gravimetrisch ermittelten Coffeingehalte mit den durch unser papierchromatographisch-spektrophotometrisches Verfahren ermittelten. In Spalte 6 ist die Abweichung der Messung gegen den oberen Blindwert gegenüber dem gravimetrischen Wert eingetragen. Insgesamt ergibt sich nämlich, daß die Abweichungen des papierchromatographisch-spektrophotometrischen Verfahrens gegen das gravimetrische Verfahren am kleinsten werden,

wenn man den oberen Blindwert benützt, von einzelnen Ausnahmen abgesehen. In Spalte 7 sind diese Abweichungen in relativen Fehlerprozenten ausgedrückt. Wie man daraus ersieht, überschreiten sie nur in wenigen Fällen 10%; die mittlere Abweichung vom gravimetrischen Wert beträgt etwas über 4%. Bei Benutzung des mittleren und des unteren Blindwertes wird der mittlere Fehler erheblich größer. Im ganzen gesehen, läßt sich daher aus unseren Versuchen entnehmen, daß die Messung des papierchromatographisch isolierten Coffeins mit der Lichtabsorption gegen den oben definierten oberen Blindwert (O. Bl.) die beste Übereinstimmung mit dem klassischen gravimetrischen Verfahren nach Lendrich u. Nottbohm[22] ergibt.

Damit empfiehlt es sich also in der oben (Seite 250) angegebenen Arbeitsvorschrift zur Bestimmung des Coffeins den „oberen Blindwert" bei den gemessenen Gesamtextinktionen bei 273 mμ in Abzug zu bringen.

Das von uns hier mitgeteilte Arbeitsverfahren hat mit den von Schaller u. Klaushofer[29], sowie von Kogan, di Carlo u. Maynard[20] die spektrophotometrische Bestimmung des isolierten Coffeins gemeinsam. Es weicht von diesen Verfahren ab durch die andersartige Vorbehandlung der Aufgüsse zur Isolierung des Coffeins, welche nach unseren Versuchen gewisse Vorteile hinsichtlich der Verwendung im Mikromaßstab und der Trennungsschärfe zu haben scheint. Es erscheint auch für Cola-Limonaden geeignet.

3. Optisches Näherungsverfahren zur Bestimmung des Coffeins

Wie bereits erwähnt, lassen Kaffee- und Teeaufgüsse die Coffeinbande bereits bei Vermessung des Aufgusses selbst erkennen. Es ist möglich, die Coffeinmengen so überschlagsweise zu ermitteln, wenn man Coffeinvergleichslösungen macht. Da für manche Zwecke die einfachsten Kurzbestimmungen auch von etwas geringerer Genauigkeit sehr nützlich erscheinen, wurde versucht, ein rechnerisches Näherungsverfahren — ohne jede Isolierung des Coffeins, lediglich auf Grund spektraler Daten — zu entwickeln.

Bekanntlich haben R. A. Morton u. A. L. Stubbs[26] für die Ermittlung von Vitamin A in Leberölen eine mathematische Korrektur der Extinktionskurven ausgearbeitet, die sich bei der Bestimmung dieses Vitamins in Gemischen sehr bewährt hat. Sie beruht auf der Kenntnis der Extinktionskoeffizienten des Vitamins bei mindestens 3 verschiedenen Wellenlängen und Eliminierung der Fremdabsorption durch Dreisatz-Gleichungen, wobei vorausgesetzt wird, daß der Verlauf der Fremdabsorption im untersuchten Spektralgebiet linear ist. Eine eingehende kritische Würdigung dieses Verfahrens gibt H. J. Henning[16].

Bei Brühaufgüssen von Kaffee kann ein Näherungsverfahren in dieser Form deswegen nicht angewendet werden, weil die Annahme eines

linearen Verlaufes der Fremdabsorption auf die die Coffeinbande aufgesetzt sein könnte, bei Kaffeebrühaufgüssen nach unseren Berechnungen aus den gravimetrisch und chromatographisch-spektrophotometrischen Werten für Coffein und nach deren Abzug von der Gesamtabsorption der Brühaufgüsse sich als nicht zutreffend erweist. Offenbar kommt dies daher, daß außer Coffein noch andere Stoffe mit mehr oder weniger differenzierten Absorptionsbanden vorhanden sind, wie z. B. Chlorogensäure, Trigonellin und deren Röstprodukte.

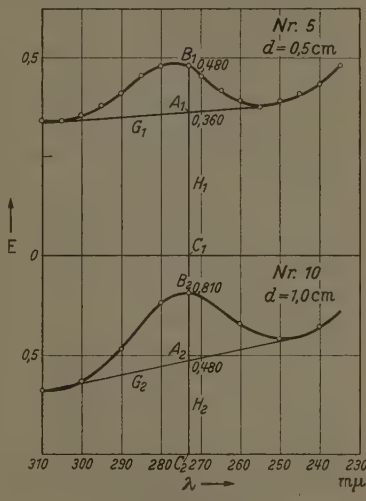

Abb. 4. Ermittlung der Lichtabsorption des Coffeins in Kaffee

Wie wir durch empirische Versuche feststellen konnten, erhält man aber in einer Reihe von Fällen eine gute Annäherung an die gravimetrisch und chromatographisch-spektrophotometrisch bestimmten Werte, wenn man das Näherungsverfahren auf folgenden Grundlagen aufbaut:

1. Die Lichtabsorption des Coffeins bei 310 mμ ist praktisch gegenüber der im Maximum zu vernachlässigen.

2. Die Lichtabsorption des Coffeins ist im Absorptionsminimum der Brühaufgüsse zwar zahlenmäßig nicht zu vernachlässigen. Jedoch ergibt sich aus den vorher erwähnten besonderen Absorptionsverhältnissen, daß man, wie gleich beschrieben, die mit den exakten Coffeinbestimmungen meist am besten übereinstimmenden Coffeinwerte bekommt, wenn man praktisch auch die Lichtabsorption des Coffeins im Absorptionsminimum der Brühaufgüsse, welches meist zwischen 240 und 260 mμ liegt, vernachlässigt. Tut man das nicht, so erhält man zu hohe Coffeinwerte.

Das Verfahren zur Ermittlung der Lichtabsorption des Coffeins kommt dann darauf hinaus, daß man den Kurvenpunkt, der die Lichtabsorption bei 310 mμ darstellt, verbindet mit dem Kurvenpunkt im Minimum; die so erhaltene Gerade (G)* schneidet dann die Höhe (H), die die Gesamtlichtabsorption darstellt bei $\lambda = 273$ mμ, d. h. im Maximum der Coffeinabsorption bei A. Die Strecke AB stellt dann die Lichtabsorption des Coffeins, die Strecke AC die Fremdabsorption dar. Die Absorption des Coffeins ergibt sich aus

$$E_{273} - E_{AC} = E_{\text{Coffein.}}$$

* Die Buchstaben tragen im Einzelfall Zahlenindexe (G_1, G_2).

In Abb. 4 (S. 255) sind für die Kaffees Nr. 5 und 10 solche Messungen als Beispiel durchgeführt.

Es ergibt sich in Zahlen:

$$5.\ E_{273} = 0{,}480 - 0{,}360 = 0{,}120 \quad (d = 0{,}5\ \text{cm})$$
$$10.\ E_{273} = 0{,}810 - 0{,}480 = 0{,}330 \quad (d = 1\ \text{cm});$$

hieraus Coffein im Brühaufguß:

$$5.\ c_{\text{mg in 100 ml Lösung}} = E \cdot 207{,}7 \cdot 2 = 49{,}8$$
$$10.\ c_{\text{mg in 100 ml Lösung}} = E \cdot 207{,}7 \quad = 68{,}5,$$

somit für 5. 1,24 % und
für 10. 1,71 %.

Diese Werte stimmen für ein Näherungsverfahren befriedigend mit den in Tab. 9 gegebenen Werten (1,17% und 1,48%) überein.

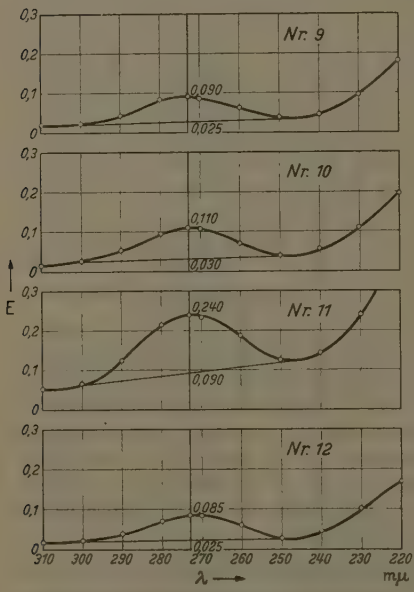

Abb. 5. Optische Bestimmung des im Brührückstand verbleibenden Coffeins

Nach unseren Versuchen erscheint dieses Näherungsverfahren zur schnellen angenäherten Bestimmung des Coffeins in Kaffeeaufgüssen geeignet und liefert hier gute Werte. Eigenartigerweise erhält man dagegen nach unseren bisherigen Erfahrungen bei Tees größere Überwerte.

Wir haben das Verfahren hier in erster Linie zur Bestimmung des im 2. Brühaufguß tatsächlich vorhandenen Coffeins benützt. Hierfür erscheint es besonders geeignet, da das aus dem Brührückstand extrahierte Coffein an und für sich nur einen kleinen Korrekturfaktor des Gesamtcoffeins darstellt.

Unsere Ergebnisse zeigen die Abb. 5 für $d = 5$ cm und Tab. 10. Wie sich leicht ableiten läßt, ergibt sich für diesen Fall:

$$c_{\text{mg in 100 ml Lösung}} = E \cdot 260.$$

Es soll später über die Anwendung dieses Näherungsverfahrens zu Schnellbestimmungen noch eingehender berichtet werden.

Zusammenfassung

Es wird in Fortsetzung von bereits 1932 veröffentlichten Lichtabsorptionsmessungen an Brühaufgüssen von Kaffee, Tee und Mate ein

Tabelle 10. *Coffein im Brührückstand (g)*

Nr.	*E* 5 cm	Coffein		% Coffein Extrakt
		aus *E*	nach L.-N.	
9	0,065	0,017	0,055	31
10	0,080	0,021	0,062	34
11	0,150	0,039	0,057	68
12	0,060	0,016	0,020	80

Mikroverfahren zur Bestimmung des Coffeins beschrieben, welches auf der analytischen Auswertung seiner hohen Lichtabsorptionsbande im Ultraviolett bei 273 mμ beruht.

Das Verfahren wird hier vor allem auf Kaffeeaufgüsse angewandt. Es ist aber auch für Teeaufgüsse und Colagetränke geeignet. Bei Kaffeebrühaufgüssen benötigt man zu einer Analyse nicht mehr als 0,05—0,1 ml.

Die Lichtabsorption des Coffeins wird in zweifacher Weise benutzt:

1. Zur papierchromatographischen Isolierung des Coffeins mit Hilfe einer Quecksilberlampe, welche kurzwelliges Ultraviolett (253,7 mμ) ausstrahlt.

2. Zur spektrophotometrischen Bestimmung bei 273 mμ. Es wird dabei ein Lösungsmittelgemisch Butanol-Eisessig-Wasser von großer Trennwirkung für Coffein und Trigonellin angewandt, welches auch die Trennung des Coffeins von Maltol gestattet.

Der molare Extinktionskoeffizient im Maximum der Coffeinbande bei $\lambda = 273$ mμ wird zu $\varepsilon = 9342$ bestimmt und innerhalb der Fehlergrenzen in Übereinstimmung gefunden mit den Angaben der Literatur. Dieser Wert wird mit Hilfe eines Eichspektrums von Kaliumnitratlösung gesichert. Das beschriebene Verfahren zeigt nach Ermittlung der maßgeblichen Blindwerte innerhalb der Fehlergrenzen befriedigende Übereinstimmung mit dem gravimetrischen Verfahren nach Lendrich u. Nottbohm.

Es wird außerdem in Weiterführung der bereits früher veröffentlichten Versuche des einen von uns ein optisches Näherungsverfahren angegeben, mit dessen Hilfe aus den Spektren von Kaffeeaufgüssen das Coffein ohne Isolierung näherungsweise bestimmt werden kann. Besonders eignet sich dieses Verfahren zur Ermittlung von Korrekturen, wie z. B. bei der Prüfung der Frage, wieviel Coffein der im 2. Brühaufguß gravimetrisch nach Lendrich u. Nottbohm bestimmte Rückstand tatsächlich noch enthält.

Literatur

[1] Acker, L., W. Diemair, D. Pfeil u. G. Schiffner: diese Z. **148**, 10 (1955). — [2] Andant, A.: C. R. Acad. Sci. **189**, 98 (1929). — [3] Bower, R. S., A. D. Anderson and R. W. Titus: Analyt. Chemistry **22**, 1056 (1950); vgl. diese Z. **133**, 384 (1951). — [4] Castille, A., u. E. Ruppol: Bull. Soc. Chim. biol. **10**, 621 (1928). — [5] Eisenbrand, J.: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **270**, 369 (1932). — [6] Englis,

D. T., and J. W. Miles: Analyt. Chemistry **26**, 1214 (1954); vgl. diese Z. **147**, 457 (1955). — [7] Fendler, G., u. N. Stüber: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **30**, 274 (1915). — [8] Fisher, R. S., E. J. Algerie and I. T. Wallace: J. biol. Chemistry **179**, 71 (1949). — [9] Halban, H. v., u. L. Ebert: Z. physik. Chem. **112**, 321 (1924). — [10] Halban, H. v., u. L. Ebert: Z. physik. Chem. **112**, 359 (1925). — [11] Halban, H. v., u. J. Eisenbrand: Z. physik. Chem. **132**, 401 (1928). — [12] Halban, H. v., u. H. Geigel: Z. physik. Chem. **96**, 214 (1920). — [13] Halban, H. v., u. K. Siedentopf: Z. physik. Chem. **100**, 208 (1922). — [14] Hamann, V.: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **98**, 213 (1954); vgl. diese Z. **146**, 301 (1955). — [15] Handbuch der Lebensmittelchemie, Band II/1, S. 313 (1933). — [16] Henning, H. J.: Inaugural Dissertation, Berlin 1954. — [17] Henri, V.: Études de Photochimie. Paris 1919. — [18] Ishler, N. H., T. P. Finuncane and E. Borker: Analyt. Chemistry **20**, 1162 (1948). — [19] Jones, M., and R. L. Thatcher: Analyt. Chemistry **23**, 957 (1951); vgl. diese Z. **137**, 299 (1952/53). — [20] Kogan, L., F. J. di Carlo and W. E. Maynard: Analyt. Chemistry **25**, 1118 (1953); vgl. diese Z. **142**, 123 (1954). — [21] Kortüm, G.: Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie; 3. Aufl., Springer 1955. — [22] Lendrich, K., u. E. Nottbohm: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **17**, 241 (1909). — [23] Lindner, M. W.: Warenkunde und Untersuchung von Kaffee, Kaffee-Ersatz und Zusatzstoffen. Berlin: Hayns Erben 1955. — [24] Merl, T. H., u. H. Beitter: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **56**, 472 (1928); vgl. diese Z. **80**, 82 (1930). — [25] Miles, J. W., and D. T. Englis: J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **43**, 589 (1954); vgl. diese Z. **147**, 457 (1955). — [26] Morton, R. A., and A. L. Stubbs: Analyst (London) **71**, 348 (1946). — [27] Partridge, S. M.: Biochemic. J. **42**, 238 (1948). — [28] Pestemer, M., u. G. E. Scheibe: Angew. Chem. **66**, 553 (1954). — [29] Schaller, A., u. H. Klaushofer: Mitt. Vers.-Stat. Gärungsgew. (Wien) **9**, 105 (1955). — [30] Schaller, A., u. H. Klaushofer: Mitt. Vers.-Stat. Gärungsgew. (Wien) **9**, 203 (1955). — [31] Ulrich, R.: Der Kaffee und das Koffein. Stuttgart: Thieme 1953. — [32] In Weigert, F.: Optische Methoden der Chemie, S. 205, 234, 550. Akad. Verlagsges., Leipzig 1927. — [33] Wyatt, G. R.: Nature (London). **166**, 237 (1950).

Dr. J. Eisenbrand, Saarbrücken, Mainzer Str. 233

Ein Verfahren zur Bestimmung kleinster Nitritmengen

Von

H. Zimmer

(Eingegangen am 3. Februar 1956)

Zur Nitritbestimmung in Konzentrationen unter 10 mg NO_2/l werden fast ausschließlich colorimetrische Methoden benutzt, deren wichtigste auf der Bildung von Azofarbstoffen mit primären aromatischen Aminen beruhen.

Preusse u. Tiemann[4, 6] verwenden Metaphenylendiamin als Reagens, wobei genaue Ergebnisse erhalten werden, wenn man den p_H-Bereich 2,6—2,8 einhält. Die häufigst angewandte Methode ist wohl die von Griess-Ilosvay[5]. Sulfanilsäure wird durch Nitrit diazotiert und mit α-Naphthylamin zu einem roten Azofarbstoff umgesetzt, der colorimetriert wird. Diese Methode ist im Laufe der Zeit vielfach modifiziert

worden. Indem man das α-Naphthylamin durch Dimethyl-α-naphthylamin[3] ersetzt, erhält man eine sehr beständige gut colorimetrierbare Rotfärbung. Diese Methode übertrifft in ihrer Genauigkeit die Ilosvaysche beträchtlich. Eine kritische Studie dieser Verfahren stammt von H. Barnes u. A. R. Folkard[1]. Es hat sich jedoch erwiesen, daß viele der bisher empfohlenen Methoden gegen Störungen empfindlich und oft recht umständlich zu handhaben sind.

Im folgenden wird eine neue Reaktion vorgeschlagen, die es gestattet, mit einfachen Reagentien und in kürzester Zeit Nitritmengen von 0,02 mg—0,06 mg N_2O_3/l mit hoher Genauigkeit zu bestimmen. Das Verfahren beruht auf folgender Reaktion: p-Nitranilinhydrochlorid wird durch salpetrige Säure diazotiert. Das entstandene Diazoparanitranilin wird in stark mineralsaurer Lösung mit α-Naphthylamin zu einem roten Azofarbstoff umgesetzt, dessen Färbung direkt proportional der Nitritmenge ist. Schwachsaure bzw. ätz- und sodaalkalische Reaktion ist bei der Diazotierung zu vermeiden[2], da man sonst keine quantitative Umsetzung erhält.

Die Methode ist völlig unempfindlich gegen Nitrat-Ionen und im Gesatz zum Ilosvayschen Verfahren auch gegen freie Salpetersäure, wenn deren Konzentration nicht höher als 2 n ist. Eisen(III)-salze bis zu 20 mg/l beeinträchtigen die Reaktion nicht. Größere Mengen müssen durch Zusatz von Natriumfluorid komplex gebunden werden. (Bei der Methode nach Trommsdorf und dem Metaphenylendiamin-Verfahren stören bereits 1,5 mg $FeCl_3$/l sehr.)

Die Salze der Erdalkalien und Alkalien stören nicht. Schwermetallsalze können die Bestimmung nur durch ihre Eigenfärbung beeinträchtigen. Starke Reduktionsmittel, wie Zinn(II)-chlorid und Natriumsulfit sind zu vermeiden. Phenole beeinflussen in einer Konzentration unter 13 mg/l die Reaktion nicht, da sie in stark saurer Lösung mit diazotiertem p-Nitranilin nicht kuppeln. Ein höherer Gehalt wirkt farbvertiefend.

Die vorgeschlagene Methode hat sich sehr gut in der Wasser- und Abwasseranalyse sowie bei Reinheitsprüfungen von Präparaten bewährt und ist dem Ilosvayschen Verfahren und seinen Verbesserungen vorzuziehen, da sie bedeutend empfindlicher ist und durch die Kupplung in stark mineralsaurer Lösung viele Fehlerquellen ausgeschaltet werden.

Versuchsteil

Reagenslösung. Man löst 0,5 g reinstes p-Nitranilinhydrochlorid und 0,7 g α-Naphthylamin in 100 ml Methylalkohol. Die Lösung muß vollkommen klar und reingelb sein. In einer braunen Flasche aufbewahrt ist sie unbegrenzt haltbar. Eine u. U. auftretende Rotfärbung kann mit etwas Zinkstaub beseitigt werden. Es empfiehlt sich, die Reagentien aus reinem Methylalkohol umzukristallisieren.

Standardlösung. 0,3640 g analysenreines Natriumnitrit wird zu 100 ml in Wasser gelöst. Davon werden 10 ml entnommen und auf 1000 ml aufgefüllt (1 ml $\cong$ 0,02 mg N_2O_3). Für genaue Bestimmungen stellt man den Nitritgehalt des Natriumnitrits gegen Kaliumpermanganat fest und berücksichtigt den Gehalt bei der Einwaage oder korrigiert die gefundenen Werte entsprechend. Ebenso genau kann man das Nitrit auf reines sulfanilsaures Natrium, Anthranilsäure oder Paratoluidin einstellen.

Ausführung der Bestimmung

100 ml der zu prüfenden Lösung oder der in 100 ml Wasser aufgelösten Substanz werden mit 0,2 ml Reagenslösung versetzt und mit 1 ml konzentrierter Salzsäure angesäuert. (Die Anwendung von Essigsäure bringt keinen Vorteil.) Nach 15 min wird die auftretende Rotfärbung colorimetriert. Die Vergleichslösung stellt man durch Versetzen von 100 ml Wasser mit 0,1 ml Standardlösung + 0,2 ml Reagenslösung sowie 1 ml konzentrierter Salzsäure her.

Bei höheren Nitritgehalten verwendet man zweckmäßig 1,0 ml Standardlösung $\cong$ 0,02 mg N_2O_3 und verdünnt notfalls, bis sich die Färbungen miteinander vergleichen lassen.

Enthält die zu untersuchende Probe über 0,06 mg N_2O_3/l, so nimmt man aliquote Teile davon und füllt diese auf 100 ml auf.

Die Untersuchungen von festen Substanzen setzt eine Kenntnis des ungefähren Nitritgehaltes voraus. Dieser muß durch qualitative Untersuchungen abgeschätzt werden und die Einwaage dementsprechend bemessen werden.

Der Farbvergleich wurde in Colorimeterzylindern vorgenommen, die eine Variierung der Schichtdicke zulassen. Der Vergleich lieferte gut reproduzierbare Werte. Natürlich kann man die Messung mit erhöhter Genauigkeit auch photometrisch vornehmen.

Zu beachten ist, daß die zu untersuchenden Proben gleichzeitig mit der Vergleichslösung angesetzt werden und die Zeit von 15 min eingehalten wird.

In Tab. 1 sind die Ergebnisse einiger Bestimmungen zusammengestellt, die in $NaNO_2$-Lösungen nach dem neuen Verfahren und vergleichsweise auch nach der Methode von ILOSVAY und mit Dimethyl-α-naphthylamin durchgeführt wurden.

Tabelle 1

Nr.	Angewandt $NaNO_2$/100 ml	Gefunden		
		neue Methode µg $NaNO_2$/100ml	Methode von ILOSVAY µg $NaNO_2$/100ml	Bestimmung mit Dimethyl-α-naphthylamin µg $NaNO_2$/100ml
1	2,0 mg	1,9 mg	1,8 mg	—
2	1,5 „	1,45 „	1,57 „	—
3	0,8 „	0,82 „	0,78 „	—
4	0,5 „	0,5 „	0,57 „	—
5	0,1 „	0,095 „	0,12 „	—
6	12,0 µg	12,1 µg	11,7 µg	11,95 µg
7	10,0 „	10,1 „	10,3 „	10,10 „
8	8,0 „	7,9 „	8,2 „	8,05 „
9	6,0 „	6,0 „	5,8 „	6,00 „
10	4,0 „	4,1 „	3,9 „	3,90 „
11	2,0 „	1,8 „	1,6 „	1,85 „

Die verschiedenen Verfahren sind also in bezug auf die Empfindlichkeit gleichwertig. Man kann ohne Schwierigkeiten durch einfachen Farbvergleich in Colorimeterzylindern Konzentrationen von 2,0 μg $NaNO_2$ je 100 ml Lösung auf etwa 0,2 μg/ml genau erfassen.

Um den Einfluß von Eisen(III)-salz zu prüfen, wurde eine Natriumnitritlösung mit 1,00 mg N_2O_3 im Liter mit steigenden Mengen $FeCl_3$-Lösung versetzt und ohne oder mit Zusatz von Natriumfluorid (1,0 g je Bestimmung) colorimetriert (Tab. 2).

Tabelle 2. *Angewandt 1,00 mg N_2O_3/l*

Nr.	Eisengehalt mg Fe/100 ml	ohne NaF-Zusatz		mit Zusatz von 1 g NaF	
		gefunden μg N_2O_3/100 ml	Fehler μg N_2O_3/100 ml	gefunden μg N_2O_3/100 ml	Fehler μg N_2O_3/100 ml
1	0,1	98	— 2	102	+2
2	0,5	101	+ 1	99	—1
3	1,0	100	± 0	98	—2
4	2,0	96	— 4	103	+3
5	2,5	102	+ 2	100	±0
6	5,0	107	+ 7	97	—3
7	10,0	115	+15	99	—1
8	15,0	—*	—	102	+2
9	20,0	—*	—	98	—2

* Die Lösungen 8 und 9 waren ohne NaF-Zusatz visuell nicht colorimetrierbar, da der Farbton gegenüber der eisenfreien Vergleichslösung stark verändert war.

Man erkennt aus Tab. 2, daß die Analysenfehler ohne NaF-Zusatz bei Eisenkonzentrationen über 5 mg Fe/100 ml sehr groß werden. Bei Gehalten von 15 mg Fe/100 ml sind die Bestimmungen visuell nicht mehr durchführbar. Zusatz von 1 g NaF beseitigt die Schwierigkeiten.

Eine Lösung, die 10 μg $NaNO_2$ in 100 ml enthielt, wurde mit 0,5 g $NaNO_3$, 10 mg $CaCl_2$ und 1 mg $FeCl_3$ je 100 ml versetzt. Nach der neuen Methode wurde die angewandte Menge von 10 μg $NaNO_2$/100 ml genau wiedergefunden.

Tab. 3 enthält die Ergebnisse einiger unter Phenolzusatz durchgeführter Versuche. Phenolmengen bis zu 13 mg/l verursachen keine Störungen der Nitritbestimmung.

Tabelle 3. *Angewandt 1,00 mg N_2O_3/l*

Nr.	Phenolzusatz mg/l	gefunden μg N_2O_3/100 ml	Fehler μg N_2O_3/100 ml
1	5	97	— 3
2	10	101	+ 1
3	13	97	— 3
4	20	105	+ 5
5	25	108	+ 8
6	30	112	+12

Literatur

[1] BARNES, H., u. A. R. FOLKARD: Analyst. (London) **76**, 599 (1951); vgl. diese Z. **138**, 133 (1953). — [2] BÜLOW, C., u. T. SPRÖSSER: Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 1687 (1908). — [3] GERMUTH, F. G.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **1**, 28 (1929); vgl. diese Z. **87**, 59 (1932). — [4] GRIESS, P.: Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 624 (1878); vgl. diese Z. **17**, 369 (1878). — [5] ILOSVAY DE N. ILOSVA, L.: Bull. Soc. chim. France **3**, 388 (1889); Z. angew. Chem. **7**, 345 (1894). — [6] PREUSSE, C., u. F. TIEMANN: Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 627 (1878); vgl. diese Z. **17**, 370 (1878).

H. ZIMMER, Berlin SW 61, Mehringdamm 53

Department of Chemistry, Banaras Hindu University, Banaras 5 (India)

Studies on the Oxidation of Red Phosphorus by Potassium Permanganate in an Acid Medium

By

M. VENUGOPALAN and K. U. MATHAI

With 3 figures in the text

(Eingegangen am 20. Februar 1956)

Potassium permanganate is a powerful oxidising agent, whose reduction in an acid solution proceeds as:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\,e \leftrightharpoons Mn^{++} + 4H_2O.$$

Sulphuric acid is the most suitable acid, as it has no action upon permanganate in dilute solution; with hydrochloric acid there is the likelihood of the reaction[9]

$$2KMnO_4 + 16HCl = 2KCl + 2MnCl_2 + 5Cl_2 + 8H_2O$$

taking place and some permanganate may be consumed in the formation of chlorine, which is a powerful oxidising agent capable of oxidising red phosphorus drastically, especially when suspended in solution[6], and hence an hydrochloric acid medium can normally interfere with the P-$KMnO_4$ reaction.

Numerous oxidation studies with potassium permanganate led the above authors to investigate the possibility of using it for the oxidation of red phosphorus to phosphoric acid. Even though SLATER[7] suggested the use of yellow phosphorus as a reductant in the reduction of permanganate to manganese dioxide and ROSENSTEIN[5] observed that solutions of permanganates are reduced to manganous salts by a few minutes boiling with red phosphorus, the available information in the literature about the quantitative oxidation of red phosphorus by permanganate is meagre.

The addition of acidified potassium permanganate solution to red phosphorus leads to its gradual disappearance accompanied with a simultaneous fading of the pink colour of the permanganate. The rate of the above change is measurably slow at ordinary temperatures and with excess of permanganate, complete oxidation of red phosphorus could be effected.

The present work was therefore undertaken to study the factors affecting this reaction and to determine its applicability to the determination of elementary phosphorus.

Experimental

Red phosphorus of B.D.H. laboratory reagent grade quality was purified by Buehrer and Schupps method[3] and subsequently by the copper phosphide process[4]. Its purity was checked by the bromate procedure[4, 8].

An accurately weighed quantity (0.02—0.03 gm.) of the sample of red P was introduced in a ground glass stoppered Erlenmeyer flask to which a known excess of standard potassium permanganate solution (75 ml. N/6) was added, followed by the required quantity of dilute sulphuric acid (25 ml. 4N), so as to maintain the overall acidity of the system at or about 1N sulphuric acid. The flask containing the red P and permanganate and sulphuric acid solutions was maintained at a desired constant temperature for nearly 30 minutes before commencing the reaction, as also during the course of subsequent observations in an electrically heated thermostat fitted with an accurately calibrated automatic thermoregulator or in an ice-cooled bath, for low temperatures. The contents of the flask were swirled from time to time and an aliquot portion (2 ml.) of the clear supernatent solution was pipetted out carefully at different time intervals into known excess of ferrous ammonium sulphate solution (10 ml. 0.05 N) to arrest the reaction and the ferrous ammonium sulphate left over was titrated against standard potassium permanganate[10]. Series of experiments were carried out at different temperatures, viz., 0, 10, 20, 30 and 40° C using the same concentrations and also by varying the concentrations of potassium permanganate and red P over a fairly wide range.

Results and Discussion

The concentrations of potassium permanganate as determined and represented in terms of number of ml. of ferrous ammonium sulphate solution in the experimental results, have been made use of, in calculating the order of the reaction by the integration method from the initial titre value of permanganate and that obtained at various time intervals during the course of the oxidation. Under the given operative conditions the value of K was found to be constant and within limits of experimental error according to the following equation:

$$K = \frac{2.303}{t\,T\alpha} \log_{10} \frac{T_t\,(T_o - T\alpha)}{T_o\,(T_t - T\alpha)}$$

where T_o initial concentration of permanganate, T_t concentration of permanganate at time t, $T\alpha$ concentration of permanganate at time α, and t time in minutes.

A representative group of results is shown in Table 1.

Table 1.

Temperature: 10° C. Weight of phosphorus = 0.03 gm.
Reaction mixture: 2 ml. Concentration of $KMnO_4$ = 75 ml. N/6 soln.

Time min.	0.05 N ferrous amm. sulphate solution ml.	$\log_{10} \frac{T_t (T_0 - T\alpha)}{T_0 (T_t - T\alpha)}$	$K \times 10^{+3}$
0	8.3	—	—
10	7.9	0.0346	1.60
30	7.3	0.1010	1.55
50	6.85	0.1679	1.55
70	6.50	0.2362	1.55
90	6.25	0.2984	1.50
110	6.0	0.3600	1.50
	5.0	—	—

Mean $K = 1.54 \times 10^{-3}$.

The results in Table 1, therefore show that the oxidation of red phosphorus by permanganate is an overall bimolecular reaction.

The variation of the velocity constant (K) with temperature for the same initial concentrations of the reactants is given in Table 2.

Table 2.

Weight of phosphorus: 0.03 gm. Concentration of $KMnO_4$: 75 ml. N/6 soln. Normality of ferrous amm. sulphate: 0,05 N

Temperature °C	Mean $K \times 10^{+3}$
0	1.00
10	1.54
20	2.50
30	4.80
40	7.50

Table 3.

Temperature 25° C. Weight of phosphorus: 0.027 gm. Normality of ferrous amm. sulphate: 0.05 N.

Expt. No.	Conc. of $KMnO_4$ ml. soln.	Mean $K \times 10^{+3}$
1	75 N/5	4.3
2	100 N/6	4.0
3	125 N/9	3.7
4	150 N/10	3.2
5	150 N/12	2.6

The results (Table 2) show that the velocity coefficient (K) increases as the temperature increases; the values of $\log_{10} \frac{T_t (T_0 - T\alpha)}{T_0 (T_t - T\alpha)}$ plotted against time t for different temperatures at which the reaction has been studied, are represented graphically in Fig. 1.

The variation of the velocity coefficient (K) for different initial concentrations of the reactants has been studied by varying the concentration of permanganate solution and keeping the weight of P constant in all the experiments. A typical set of results are given in Table 3.

Fig. 2 represents graphically the variation of $\log_{10} \frac{T\,(T_0 - T\alpha)}{T_0\,(T - T\alpha)}$ with time for different initial concentrations of permanganate at the same temperature.

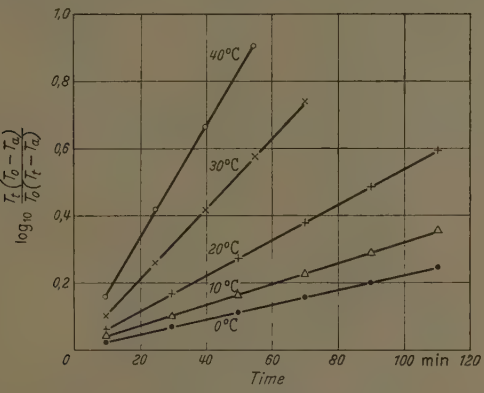

Fig. 1. Variation of $\log_{10} \frac{T_t\,(T_0 - T\alpha)}{T_0\,(T_t - T\alpha)}$ with temperature. Wt. of P = 0.03 gm. conc. of pot. permanganate = $\frac{N}{6}$

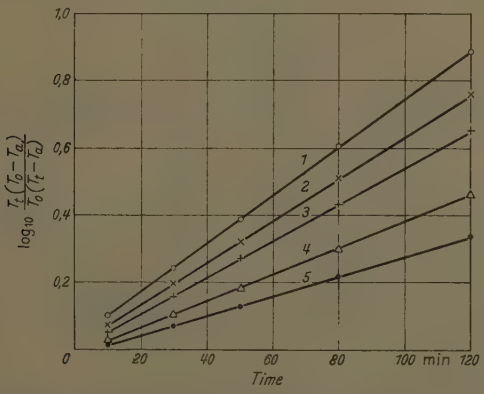

Fig. 2. Variation of $\log_{10} \frac{T_t\,(T_0 - T\alpha)}{T_0\,(T_t - T\alpha)}$ with time for different conc. of pot. permanganate. Temp. 25° C. Wt. of P = 0.027 gm.

No.	1	2	3	4	5
Conc. of permanganate	$\frac{N}{5}$	$\frac{N}{6}$	$\frac{N}{9}$	$\frac{N}{10}$	$\frac{N}{12}$

The energy of activation and temperature coefficient were calculated from the values obtained for K at different temperatures T_1 and T_2 as indicated in Table 4.

Table 4

Temp. absolute $T_1 \sim T_2$ °C	$K_1 \times 10^{+3}$	$K_2 \times 10^{+3}$	Temp. coeff. K_2/K_1	$E = \frac{2.303 \log_{10} K_2/K_1 \times R \times T_1 \times T_2}{T_2 - T_1}$ g. cals.
273—283	1.00	1.54	1.54	6773
283—293	1.54	2.50	1.62	8020
293—303	2.50	4.80	1.92	11520
303—313	4.80	7.50	1.56	8433

The variation of $\log_{10} K$ with $1/T$ is shown in Table 5, the results are plotted in Fig. 3.

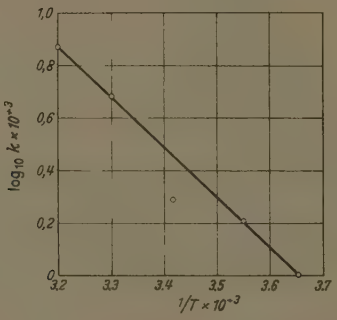

Fig. 3. Variation of $\log_{10} K$ with $\frac{1}{T}$

Table 5

Temp. absolute °C	$1/T \times 10^{+3}$	$K \times 10^{+3}$	$\log_{10} (K \times 10^{+3})$
273	3.66	1.00	0.00
283	3.55	1.54	0.1875
293	3.41	2.50	0.3979
303	3.30	4.80	0.6812
313	3.20	7.50	0.8751

The linear relationship between $\log_{10} K$ and $1/T$ (Fig. 3) is in accord with the ARRHENIUS equation[1] which expresses the influence of temperature on reaction velocity.

Permanganate Method for the Determination of Red Phosphorus

A series of experiments were carried out in which the difference in the quantity of permanganate added initially to a given weight of phosphorus and that left over after its complete disappearance i. e. the titre value at infinite time, served as a measure of the quantity of permanganate required for the oxidation reaction.

These results show that for a complete oxidation under the above experimental conditions, the mol. ratio of P to $KMnO_4$ is 1 : 1, which is in

agreement with the essential bimolecularity of the overall oxidation process. Hence, a knowledge of the quantity of permanganate utilised in the reaction is useful for the direct determination of phosphorus. A typical set of results for the estimation of red phosphorus by permanganate method is given in Table 6.

Table 6

Expt. No.	Weight of P taken gm.	Weight of P calculated* gm.	Difference gm.
1	0.0138	0.0132	—0.0006
2	0.0143	0.0151	+0.0008
3	0.0190	0.0205	+0.0015
4	0.0216	0.0202	—0.0014
5	0.0227	0.0223	—0.0004
6	0.0243	0.0252	+0.0009
7	0.0256	0.0262	+0.0006
8	0.0429	0.0424	—0.0005

* Weight of P calculated from reacted $KMnO_4$ according to the equation $2\,P + 2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 2\,H_3PO_4$.

The agreement between the calculated and weighed quantities of P proves the stoichiometry of the reaction and its utilisability in the determination of red phosphorus.

Mechanism of the Reaction

Rosenstein[5] suggested that in the reduction of permanganate solutions by red phosphorus in acid solutions manganous salts are formed as the end products. The reaction may be represented as:

$$P + MnO_4^- = Mn^{2+} + PO_4^{3-}.$$

In complete agreement with the above suggestion, the oxidation of red P with $KMnO_4$ may be represented according to the equations:

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e = Mn^{2+} + 4\,H_2O \qquad \text{(i)}$$

$$P + 4\,H_2O = PO_4^{3-} + 8\,H^+ + 5\,e. \qquad \text{(ii)}$$

On combining the above equations, we get,

$$P + MnO_4^- = Mn^{2+} + PO_4^{3-}. \qquad \text{(iii)}$$

From equation (iii) it is evident that one mol of P requires one mol of $KMnO_4$ for complete oxidation of P to phosphoric acid (H_3PO_4).

Slater's[7] observation that permanganate is reduced to manganese dioxide by yellow phosphorus may be explained as due to the reduction of permanganate according as:

$$MnO_4^- + e = MnO_4^{--}$$

and

$$MnO_4^{--} + 2\,H_2O + 2\,e = MnO_2 + 4\,OH^-$$

both of which can proceed only in a strongly alkaline medium[2]. However, the reaction:

$$2\ MnO_4^- + 3\ Mn^{2+} + 2\ H_2O = 5\ MnO_2 + 4\ H^+$$

is quite likely to take place, but it is observed that this reaction is very slow in cold acid solution and hence cannot play a major part in the oxidation-reduction process.

The nature of the P-$KMnO_4$ oxidation-reduction in an alkaline medium is being investigated.

Summary

Oxidation of red phosphorus by an acid solution of potassium permanganate has been studied and applied in the volumetric determination of red phosphorus. The kinetics of the oxidation-reduction process show that the reaction is of the bimolecular order. Influence of temperature on the velocity coefficient (K) as also the variation of (K) for different concentrations of the oxidant, observed, have been made use of in evaluating the activation energy of the reaction. Further the utilisability of this simple procedure for the volumetric determination of red phosphorus is emphasized.

The nature of the above oxidation reaction in an alkaline medium is being investigated.

Sincere thanks of the authors are due to Prof. S S. JOSHI, for facilities and kind interest in the work.

References

[1] ARRHENIUS, S.: Z. physik. Chem. **4**, 226 (1889); Trans. Faraday Soc., **33**, 72 (1937). — [2] BÖTTGER, W., and R. E. OESPER: Newer Methods of Volumetric Chemical Analysis, 1938, p. 55 (D. Van Nostrand: Chapman & Hall). — [3] BUEHRER, T. F., and O. E. SCHUPP: J. Amer. chem. Soc. **49**, 9 (1927); cf. Z. analyt. Chem. **77**, 67 (1929). — [4] DESHMUKH, G. S., and B. R. SANT: Analyt. Chemistry **24**, 901 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **138**, 135 (1953). — [5] ROSENSTEIN, L.: J. Amer. chem. Soc. **42**, 883 (1920); cf. Z. analyt. Chem. **79**, 297 (1930). — [6] SCHROTTER, A.: Ann. Chim. Phys. (3) **24**, 406 (1849); S.-B. Akad. Wiss. Wien **1**, 130 (1848); C. R. Acad. Sci. **20**, 193 (1845); **27**, 427 (1848). — [7] SLATER, J. W.: Chem. Gaz. **11**, 329 (1853); J. prakt. Chem. (1) **60**, 247 (1853). — [8] VENUGOPALAN, M., and K. J. GEORGE: Bull. chem. Soc. Japan **29**, No. 2 (1956). — [9] VOGEL, A. I.: Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, p. 268, London, Longmans Green & Co. 1945. — [10] VOGEL, A. I.: Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, p. 275.

M. VENUGOPALAN, Lecturer in Chemistry, Banaras Hindu University, Banaras 5 (India)

Aus dem Institut für Warenkunde der Universität Turin

Eine papierchromatographische Methode zum Nachweis von Wasser im Cyclohexanon und im Cyclohexanol

Von

Angelo Castiglioni

(Eingegangen am 3. April 1956)

Im Laufe von unternommenen Untersuchungen nach der Retentionsmethode von Th. Wieland[1] unter Anwendung einer Mischung von Butylalkohol und Aceton, enthaltend Kupfer-Ionen und Essigsäure als Eluierungsmittel, habe ich beobachtet, daß bei Verwendung von Cyclohexanon als Lösungsmittel der zu suchenden Substanz bei der Entwicklung des Chromatogramms mittels einer Lösung von Rubeanwasserstoff in Aceton oft ein dunkler Fleck an der Stelle erschien, wo ursprünglich der Tropfen Cyclohexanon aufgetragen worden war.

Die Versuche zur Entdeckung der Ursache dieses Fleckes haben bewiesen, daß dessen Erscheinen dem im Cyclohexanon enthaltenen Wasser zuzuschreiben ist. Die Nachforschungen wurden auch auf das Cyclohexanol ausgedehnt, das ein gleiches Verhalten zeigt.

Ein Tropfen von Wasser enthaltendem Cyclohexanon oder Cyclohexanol wurde auf einen Streifen Whatman-Papier Nr. 1 aufgetragen und dieser wenige Augenblicke später der aufsteigenden Chromatographie unterworfen und zwar unter Benutzung einer Mischung von Butylalkohol und Aceton mit einer Zugabe von Kupfer-Ionen und einer kleinen Menge Essigsäure. Als die Flüssigkeit um 7—8 cm gestiegen war, wurde das Chromatogramm bei 100° C getrocknet und mit einer Lösung von Rubeanwasserstoff in Aceton entwickelt. Beim Trocknen erschien ein dunklerer Fleck an der Stelle, wo der Tropfen aufgebracht worden war. Dies geschah natürlich nur dann, wenn die im Tropfen der verwendeten Flüssigkeit enthaltene Wassermenge einen gewissen Wert überstieg. Cyclohexanon mußte mindestens 3%, Cyclohexanol wenigstens 5% Wasser enthalten.

Das Verfahren kann zum Nachweis von Wasser im Cyclohexanon und im Cyclohexanol in den angegebenen Grenzen dienen.

Man verfährt folgendermaßen: Auf einen Streifen Whatman-Papier Nr. 1, etwa 2 cm von einem der Ränder entfernt, läßt man einen Tropfen Cyclohexanon oder Cyclohexanol fallen. Dieser bleibt dort ungefähr 2 min bei gewöhnlicher Temperatur, dann taucht man den Rand, in dessen Nähe der Tropfen aufgetragen wurde, in eine Mischung, die aus 10 ml Butylalkohol, 2 ml Aceton, 4 Tropfen einer gesättigten wäßrigen Lösung von Kupferacetat und 1 Tropfen Eisessig besteht. Man läßt

die Flüssigkeit 10—15 min lang steigen, nimmt dann das Papier heraus und trocknet es im Ofen bei 100° C. Schließlich besprüht man es mit einer 0,2%igen Lösung von Rubeanwasserstoff in Aceton.

Wenn sich im Keton oder im Alkohol Wasser in einer gleichen oder die angegebenen Grenzen überschreitenden Menge befindet, erscheint ein deutlicher dunkler Fleck an der Stelle, wo anfangs der Tropfen aufgetragen worden war.

Literatur

[1] Wieland, Th.: Angew. Chem. **60**, 313 (1948).

Prof. Dr. A. Castiglioni, Institut für Warenkunde, Piazza Arbarello 8, Turin (Italien)

Aus der Analytischen Abteilung des Zentrallaboratoriums der Kali-Chemie AG, Hannover

Zur Borbestimmung in borhaltigen Düngemitteln

Von

Heinz Wiele

(Eingegangen am 16. April 1956)

Die Borbestimmung in Düngemitteln mit wechselnden Mengen wasserlöslicher Borax-Beimengungen, die bisher ausschließlich titrimetrisch durchgeführt wurde, läßt sich in einfacher Weise colorimetrisch bzw. photometrisch mit Carminsäure vornehmen. Dieses Verfahren dürfte besonders für die Betriebskontrolle Bedeutung besitzen. Eine erste Anregung zum Nachweis des Bors unter Verwendung von Carminsäure gab Zorkin[3]. Diesen Hinweis haben Hatcher u. Wilcox[1] aufgegriffen zur quantitativen Ermittlung kleiner Mengen Bor in Wasser, pflanzlichem Material oder Bodenextrakten, wobei, wie die Autoren angeben, kleine Mengen von Phosphat-, Ammonium- und Eisen-Ionen die Bestimmung nicht stören. In einer späteren Arbeit teilten dann Roth u. Beck[2] mit, daß mit der Methode die Bestimmung kleinster Mengen Bor in Düngemitteln gelingt, wenn eine Entfernung störender Fremd-Ionen vorgenommen werde. Die Verff. empfehlen, das Bor durch Destillation als Borsäuremethylester abzutrennen und erst anschließend nach der Verseifung des Esters das Bor photometrisch zu bestimmen.

Nach eigenen Beobachtungen und Untersuchungen konnte nun festgestellt werden, daß die zeitraubende Abtrennung des Bors von den störenden Beimengungen durch Destillation nicht immer notwendig ist, besonders dann nicht, wenn keine, wie Hatcher u. Wilcox es bereits angeben, größeren Mengen Phosphorsäure bei der Extraktion mit Wasser in Lösung gehen. Wir haben in zahlreichen Versuchen die colorimetrisch-photometrische Borbestimmung an Superphosphaten und Glühphos-

phaten geprüft und dabei gefunden, daß für die Düngemittel die wasserlöslichen Anteile an Phosphat-Ionen entweder klein oder leicht aus der Lösung zu entfernen sind. Für Glühphosphat bestehen keine Schwierigkeiten der direkten Borbestimmung. In wäßrigen Superphosphat-Extrakten müssen dagegen vorher durch Behandeln mit Eisenchloridlösung und festem Calciumcarbonat die in stärkerer Konzentration vorliegenden störenden Phosphat-Ionen entfernt werden. Die Anwesenheit von Nitrat-Ionen macht die colorimetrische Borbestimmung unmöglich; es werden erheblich zu niedrige Werte gefunden. Eisen- und Calcium-Ionen stören nicht. Aus den genannten Gründen ist die Anwendung der photometrischen Borbestimmung mit Carminsäure in Volldüngern, die meist Nitrate enthalten, unbrauchbar, falls das Nitrat nicht auf chemischem Wege durch Reduktion vorher zerstört werden kann. In

Tabelle 1

	+ 2% Borax	Abweichung	+ 4% Borax	Abweichung	+ 6,5% Borax	Abweichung
	gefunden % Borax	%	gefunden % Borax	%	gefunden % Borax	%
Rhe-Ka-Phos	1,95	—0,05	3,97	—0,03	6,41	—0,09
zugemischt Borax	1,95	—0,05	3,93	—0,07	6,41	—0,09
($Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$)	1,94	—0,06	3,92	—0,08	6,44	—0,06
mittlere Abweichung		—0,05		—0,06		—0,08

Tabelle 2

Düngemittel	gefunden % Borax		Abweichung	Abweichung der photometrischen Methode vom Sollwert %	Abweichung der titrimetrischen Methode vom Sollwert %
	photometrisch	titrimetrisch	%		
Bor-Rhe-Ka-Phos 11/22/2 .	1,89	1,82	—0,07	—0,11	—0,18
Bor-Rhenania-Phosphat 4,0%	4,05	4,10	+0,05	+0,05	+0,10
Bor-Rhenania-Phosphat 6,5%	6,39	—	—	—0,11	—
Bor-Superphosphat 5,0% . .	4,96	4,91	—0,05	—0,04	—0,09
1% Borax nachträglich zugemischt	5,84	5,90	+0,06	—0,16	—0,10
Superphosphat, zugemischt. Borax					
2,0%	1,99	2,01	+0,02	—0,01	+0,01
	1,99	—		—0,01	
4,0%	4,04	4,04	±0	+0,04	+0,04
	4,03	—		+0,03	
4,5%	4,46	4,47	+0,01	—0,04	—0,03
	4,47	4,49	+0,02	—0,03	—0,01
6,0%	6,12	6,06	—0,06	+0,12	+0,06
	6,12	—		+0,12	

diesen Fällen ist aber kaum mit einem Vorteil gegenüber der titrimetrischen Methode zu rechnen.

Die Untersuchungen haben im Endergebnis gezeigt, daß die den Düngemitteln zugemischten Boraxmengen exakt wiedergefunden werden. Die Abweichungen von den Sollwerten sind sehr gering; die Reproduzierbarkeit der Methode ist gewährleistet (Tab. 1 u. 2, S. 271). Die Ergebnisse der photometrischen und titrimetrischen Methode weichen untereinander nur so wenig ab, daß die Unterschiede praktisch vernachlässigt werden können (Tab. 2). Beide Methoden können deshalb als gleichwertig angesehen werden.

Ausführung

Als Meßgerät für die photometrische Bestimmung diente ein Elko II der Zeiss-Werke. Die Messungen wurden in der 2 cm-Küvette mit Filter S 59 E durchgeführt.

Benötigte Reagentien

1. 0,1%ige Carminsäurelösung (Carminsäure in konz. Schwefelsäure; D = 1,84). 2. 20%ige Schwefelsäure. 3. Die Bor-Standardlösung enthält 25 μg Bor im Milliliter (0,1425 g kristalline Borsäure wird in 1 l 20%iger Schwefelsäure gelöst). 4. 10%ige Eisen(III)-chloridlösung. 5. Calciumcarbonat p. a.

A. Vorschrift für die Bestimmung von Bor in Borglühphosphat und Bor-Rhe-Ka-Phos.

5 g des Düngemittels werden eingewogen und mit etwa 250 ml Wasser eine halbe Stunde auf einem Schüttelapparat gut geschüttelt. Man filtriert anschließend durch ein Faltenfilter in einen 500 ml-Meßkolben, wäscht gut mit Wasser nach und füllt bis zur Marke auf. Von dieser Lösung pipettiert man a) für eine Probe mit 2% Boraxgehalt 20 ml, b) für eine Probe mit 4% Boraxgehalt 10 ml und c) für eine Probe mit 6,4% Boraxgehalt 10 ml in einen 100 ml-Meßkolben, füllt mit 20%iger Schwefelsäure auf und schüttelt zur guten Durchmischung wiederum kräftig um. Nunmehr fügt man in einen 50 ml-Meßzylinder, der bereits 20 ml 0,01%ige Carminsäurelösung enthält, von Lösung a) 2,5 ml, bzw. von b) 3 ml, bzw. von c) 2 ml, füllt durch Zupipettieren von 20%iger Schwefelsäure auf 23 ml auf, schüttelt 1 min kräftig und läßt anschließend etwa 1 Std stehen. Man photometriert in einer 2 cm-Küvette mit dem Filter S 59 E im Elko II gegen einen Blindwert aus 20 ml Carminsäurelösung + 3 ml 20%iger Schwefelsäure. Die gefundenen Extinktionswerte aus mehreren Einzelmessungen werden gemittelt; aus einer vorher entsprechend aufgestellten Eichkurve kann dann der Gehalt an Borax direkt entnommen werden.

B. Vorschrift für die Bestimmung von Bor in Borsuperphosphat

Für die Bestimmung werden 5 g der Borsuperphosphat-Probe in einem 500 ml-Kolben mit etwa 250 ml dest. Wasser eine halbe Stunde geschüttelt. Nach Zusatz von 60 ml 10%iger Eisen(III)-chloridlösung und 5 g festem Calciumcarbonat schüttelt man weitere 10 min. Nach dem Auffüllen bis zur Marke und Filtrieren wird für das 2 bzw. 4%ige Borsuperphosphat wie unter A beschrieben weiter gearbeitet. Für das 6%ige Borsuperphosphat empfiehlt es sich, nicht 2 ml sondern nur 1,5 ml der hergestellten Lösung anzuwenden. Das Auffüllen auf 23 ml und das Messen der erhaltenen Mischungen werden dann ausgeführt, wie oben beschrieben; der Borgehalt wird aus einer vorher aufgestellten Eichkurve entnommen.

Für die verständnisvolle Mitarbeit und die Durchführung der zahlreichen Analysen möchte ich an dieser Stelle meinen Mitarbeitern, Herrn R. Wittig und Frl. R. Schaeperkötter, meinen Dank abstatten.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß die Bestimmung des Bors in Düngemitteln auf photometrischem Wege mit der Carminsäure-Methode möglich ist, ohne vorher die Abtrennung des Bors durch Destillation durchzuführen. Störende Anionen lassen sich vorher leicht entfernen.

Literatur

[1] Hatcher, W. H., and L. J. Wilcox: Analyt. Chemistry **22**, 567 (1950); vgl. diese Z. **134**, 61 (1951/52). — [2] Roth, H., u. W. Beck: diese Z. **141**, 404 (1954). — [3] Zorkin, F. P.: Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. (UdSSR) **9**, 1505 (1936); vgl. Chem. Zbl. **1937** II, 632.

Dr. Heinz Wiele, Hannover, Geibelstr. 58

Aus der Abteilung für Chemie des Távközlési Kutató. Int., Budapest

Die quantitative Mikrobestimmung von Bor durch p_H-Messung von Mannitoborsäure

Vorläufige Mitteilung

Von

Ferenc Csapó, Magda Bihari, Maria Gilde und Edith Sztankó

(Eingegangen am 20. Februar 1956)

Die Notwendigkeit, eine möglichst empfindliche quantitative Bestimmungsmethode für Bor zu besitzen, ergab sich für uns in Zusammenhang mit der Aufgabe, die Operationen bei der Herstellung und Reinigung von Halbleitermaterialien zu kontrollieren. Abgesehen von diesem speziellen Fall ist das Problem der quantitativen Mikroanalyse von Bor aber von allgemeinerer Bedeutung, z. B. zur Bestimmung des Borgehaltes von Kohlen und Graphit (Atomreaktoren), der selektiven Löslichkeit verschiedener Glassorten, in der Konservenindustrie usw. Die Fachliteratur der letzten Zeit spiegelt das gesteigerte Interesse an dieser Frage wider.

Da die Chemie des Bors arm an besonders empfindlichen und gleichzeitig selektiven Reaktionen ist, besteht die Tendenz, die Frage spektralanalytisch zu lösen. Dabei ist es aber wegen der relativ geringen Empfindlichkeit spektralanalytischer Methoden für Nichtmetalle, trotz Anwendung modernster Methoden bisher nicht gelungen, die Grenze der Erfaßbarkeit wesentlich unter 10^{-6} zu bringen. Ein im hiesigen Laboratorium ausgearbeitetes spektralanalytisches Verfahren erwies sich ebenfalls als für unsere Zwecke nicht genügend empfindlich.

C. L. Luke[4] empfiehlt daher für die Borbestimmung in Halbleitern das Curcuminverfahren, das die Erfassungsgrenze 10^{-7} (0,1 ppm.) besitzt

und als das empfindlichste photometrische Verfahren zur Borbestimmung gilt. Das Verfahren ist aber umständlich auszuführen und seine Genauigkeit läßt zu wünschen übrig.

F. Feigl[1] gibt als Erfassungsgrenze für die Tüpfelreaktion mit Curcuma-Tinktur 0,02 μg/Tropfen, das ist 0,4 μg/ml an. Ein noch zwanzigmal empfindlicherer Bornachweis, nämlich 0,001 μg/Tropfen oder 0,02 μg/ml $= 2 \cdot 10^{-8}$, soll auf Grund der Reaktion mit organischen Polyhydroxylverbindungen möglich sein. Wir beschlossen deshalb, unsere Versuche in erster Linie auf diese Reaktion zu konzentrieren.

Die Reaktionen der Borsäure mit Glycerin oder Mannit und die maßanalytische Bestimmung von Borsäure auf Grund dieser Reaktionen sind schon lange bekannt[2, 3], doch kommt die Titration bei sehr kleinen Borsäurekonzentrationen nicht in Frage, da 1 ml 0,01 n NaOH-Lösung 108 μg Bor entspricht, die von uns erwarteten Bormengen (0,01—0,1 μg), also nur 0,0001—0,001 ml 0,01 n Lauge verbrauchen würden; hier schien uns die p_H-Messung das geeignete Hilfsmittel. Die Dissoziationskonstante der Mannitoborsäure ist aus der Literatur[5] bekannt, und zwar beträgt sie: $k = 7 \cdot 10^{-6}$. Aus der für schwache Säuren anwendbaren Beziehung:

$$p_H = \tfrac{1}{2}\, pK - \tfrac{1}{2} \log C,$$

($pK = -\log K$ und C = Mol-Konzentration der Verbindung) läßt sich theoretisch die Änderung des p_H-Wertes mit der Konzentration errechnen; man erhält die in Tab. 1, Spalte 2, angegebenen Zahlen.

Tabelle 1

μg Bor/ml	p_H errechnet	p_H gemessen	p_H gemessen (vor Mannitzugabe auf $p_H = 6$ gestellt)
1000	3,1	3,2	3,3
100	3,6	3,7	3,8
10	4,1	4,2	4,2
1	4,6	4,8	4,8
0,1	5,1	5,3	5,3
0,01	5,6	5,6	5,5

Wir konnten also bei Änderung der Borkonzentration um eine Größenordnung mit p_H-Änderungen von etwa 0,5 Einheiten rechnen, wobei — wegen der logarithmischen Abhängigkeit — die Meßgenauigkeit gerade in den niedrigen Konzentrationsbereichen groß ist.

Versuche, die wir mit einem Metrohm E 150 A p_H-Meßgerät unter Verwendung der kombinierten Glas-Kalomelelektrode an Lösungen obiger Konzentrationen durchführten, ergaben gute Übereinstimmung mit der Theorie, wenn wir die wäßrigen Lösungen, vor Zugabe von Mannit durch 15 min langes Durchleiten von gereinigtem Stickstoff von

gelöster Kohlensäure befreiten. Die dritte Spalte der Tab. 1 gibt die so gemessenen Werte. Die Messung erfolgte jeweils in 50 ml Flüssigkeitsvolumen. Durch die Lösung wurde Stickstoff geleitet, bis sich ein konstanter p_H-Wert eingestellt hatte, dann löste man 3 g Mannit und las den resultierenden p_H-Wert ab.

Nachdem die prinzipielle Brauchbarkeit des von uns vorgeschlagenen Verfahrens erwiesen war, gingen wir zu seiner praktischen Anwendung über. In erster Linie sollte die Bor-Mikrobestimmung in metallischem Silicium, bzw. in zu dessen Herstellung verwendetem $SiCl_4$ ausgearbeitet werden. Die Versuche hierzu sind noch nicht abgeschlossen und sollen zu einem späteren Zeitpunkt im Einzelnen beschrieben werden. Sowohl bei der Silicium-, als auch bei der Siliciumchloridanalyse muß vor der p_H-Messung eine möglichst quantitative Trennung der Borspuren von dem Grundelement Silicium erfolgen, die wir durch Lösen der Muster in wäßriger NaOH-Lösung, Ausfällen des Natriumsilicates durch Alkoholzusatz, Destillation des Bors aus der Lösung nach Überführen in Borsäuremethylester und Verseifung dieses Esters zu erreichen suchen[1]. Vor der Mannitzugabe muß man die Lösung auf einen bestimmten p_H-Wert einstellen, der nicht zu hoch und nicht zu niedrig sein darf. Bei zu hohem p_H-Wert würde ein Teil der Borsäure neutralisiert und dadurch der Reaktion mit Mannit entzogen werden, bei zu niedrigem p_H-Wert andererseits könnte die durch Bildung von Mannitoborsäure bewirkte p_H-Erniedrigung unmeßbar klein werden. Zur Auffindung der günstigsten Bedingungen wiederholten wir die in Tab. 1 zusammengestellten Messungen, indem wir die einzelnen Lösungen nach Durchleiten von Stickstoff auf 5 verschiedene p_H-Werte, nämlich $p_H = 5$, 5,5, 6, 6,5 und 7 einstellten, dann Mannit zufügten und den neu sich einstellenden p_H-Wert bestimmten. Diese Versuchsserie ergab bei der Anfangseinstellung auf $p_H = 6$ die günstigsten Resultate. Wie man aus der letzten Spalte von Tab. 1 entnehmen kann, liegen in diesem Falle die p_H-Endwerte (nach Mannitzusatz) für die Borkonzentrationen 10^{-3} bis 10^{-8} bei 3,3 bis 5,5. Selbst der letzte p_H-Wert unterscheidet sich von dem Anfangswert p_H 6 so stark, daß eine Borbestimmung in der Konzentration 10^{-8} ohne weiteres möglich ist.

Zusammenfassung

Zur quantitativen Bormikrobestimmung wurde — unseres Wissens zum erstenmal — der Zusammenhang zwischen p_H- und Konzentrationsänderung ausgenutzt. Mit außerordentlich einfachen Hilfsmitteln ist es auf diese Art möglich, das Bor noch in Verdünnungen von 10^{-8} quantitativ und recht spezifisch zu erfassen. Dagegen ist die Spektralanalyse nur bis zu Verdünnungen von 10^{-6} und die empfindlichste photometrische Methode bis zu Verdünnungen von 10^{-7} anwendbar. Das

neue Verfahren wurde an reinen Borsäurelösungen und im Hinblick auf die geplante praktische Anwendung an zuvor auf $p_H = 6$ gebrachten Lösungen erprobt. Die Ausarbeitung der Methode zur Bestimmung von Bor in Silicium und Siliciumchlorid ist im Gang.

Literatur

[1] Feigl, F.: Spot Tests, 4th Edit., Vol. I, p. 310, 315. Elsevier Publishing Comp. 1954. — [2] Hönig, M., u. G. Spitz: Z. angew. Chem. **1896**, 549; vgl. diese Z. **42**, 119 (1903). — [3] Jörgensen, G.: Z. angew. Chem. **1897**, 5; vgl. diese Z. **42**, 121 (1903). — [4] Luke, C. L.: Analyt. Chemistry **27**, 1150 (1955); vgl. diese Z. **151**, 310 (1956). — [5] Treadwell, F. P.: Lehrbuch der Analytischen Chemie, I. Bd., S. 362 (1943).

Dr. Ferenc Csapó, Budapest IV, Váci ut 77. sz., Távközlési Kutató Intézet 2. sz. Labor

---

Aus dem Laboratorium der Metallhütte Mark A. G., Hamburg-Wilhelmsburg

Die Leukobase von Bindschedlers Grün als Redoxindicator in der Chelatometrie

Kurze Mitteilung

Von

Peter Wehber

(Eingegangen am 5. März 1956)

Über die Verwendung des dunkelbraunen Zersetzungsproduktes von Bindschedlers Grün als Redoxindicator bei komplexometrischen Titrationen wurde in drei Mitteilungen[1, 2, 3] berichtet. Dieser Indicator verhält sich so, als wenn in ihm die reduzierte Form des grünen Farbstoffes vorhanden wäre. Aus diesem Grunde wurden schon früher mit der Leukobase, dem 4,4′-Bis-dimethylamino-diphenylamin, Versuche unternommen. Sie ergaben anfangs weniger gute Resultate. Synthetisiert man aber die Leukobase des Bindschedlers Grün nach der von Wieland[4] beschriebenen Arbeitsweise (Reduktion des grünen Farbstoffes in alkalischer Lösung mit Natriumhydrogensulfit), so gelangt man zu einem leicht zugänglichen Redoxindicator, der in seinen Eigenschaften dem bisher schwieriger erhältlichen zersetzten Bindschedlers Grün weitestgehend gleicht. Die Leukobase, die keine Zink-Ionen mehr enthält, wird mit getrocknetem Natriumchlorid im Verhältnis 1 : 100 fein verrieben. Zur Titration benutzt man etwa 50 mg dieser sich in Wasser farblos lösenden Mischung. Die erreichbaren Ergebnisse entsprechen den früher[1, 2, 3] mitgeteilten Werten.

Literatur

[1] Wehber, P.: diese Z. **149**, 161 (1956). — [2] Wehber, P.: diese Z. **149**, 241 (1956). — [3] Wehber, P.: diese Z. **150**, 186 (1956). — [4] Wieland, H.: Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 1087 (1915).

P. Wehber, Kiel, Lantziusstr. 13

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur. Cl. Duval: *Traité de Micro-analyse minérale qualitative et quantitative.* Mit einem Begleitwort von P. Chevenard. 1. Band. 552 Seiten mit 112 Abbildungen. Presses scientifiques internationales, Paris 1954. Preis etwa 3000 ffr.

Das groß angelegte Handbuch der anorganischen Mikroanalyse von CL. Duval soll das gesamte Stoffgebiet in 4 Bänden behandeln. Auf theoretische Betrachtungen wird dabei unter Hinweis auf andere einschlägige Werke ebenso verzichtet wie auf Erläuterungen der technischen Durchführung der verschiedenartigen Methoden. Die Einteilung des Stoffes erfolgt nach den zu bestimmenden chemischen Elementen und ihren Isotopen. Der vorliegende erste Band umfaßt die Elemente der beiden ersten Hauptgruppen des Periodensystems und die Elemente Sc, Y, La—Lu und Ac (vom Verf. als III A-Gruppe bezeichnet). Bei Wasserstoff und seinen Isotopen werden die Verbindungen mit Sauerstoff mitbehandelt. In jedem Abschnitt finden sich Angaben über das natürliche Vorkommen, die allgemeinen Eigenschaften des einfachen Stoffes und seiner Ionen, über künstliche Produkte, Methoden der Auflösung, der Herstellung titrierter Lösungen und über Trennungsverfahren. Es folgen die Verfahren der qualitativen und quantitativen Analyse, soweit sie für Mikrobestimmungen in Betracht kommen. Unter den Nachweisverfahren sind dabei neben der Spektralanalyse die Mikrokristallreaktionen ausführlich berücksichtigt. Die schönen Reaktionsbilder sind gezeichnet, nicht photographiert. Bei den Gewichtsanalysen sind die Thermolysekurven aus der „anorganischen thermogravimetrischen Analyse" des Verfassers[1] übernommen. Die Nachweis- und Bestimmungs- und besonders auch die Trennungsverfahren sind auf Grund der ausgedehnten jahrzehntelangen Erfahrungen des Verfassers in der Mikroanalyse durchaus kritisch ausgewählt. Eine vollständige Wiedergabe aller in der Literatur vorgeschlagenen Methoden ist nicht beabsichtigt. Im allgemeinen werden nur solche Verfahren empfohlen, die sich in den Händen des Verfassers und seiner Schüler bewährt haben. Für diese werden ausführliche Literaturhinweise gegeben. Jeder der anorganisch-mikrochemische Analysen auszuführen hat, wird das Werk von Duval bei seinen Arbeiten gern zu Rate ziehen.

A. Kurtenacker

K. Paech und K. V. Tracey: *Moderne Methoden der Pflanzenanalyse* (Modern Methods of Plants Analysis). Zweiter Band, XIII, 626 Seiten mit 48 Abbildungen. Preis Ganzleinen 110,— DM. — Vierter Band, XV, 766 Seiten mit 82 Abbildungen. Preis Ganzleinen 145,— DM. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen- Heidelberg, 1955.

Dem vierbändigen Werk liegt der Plan zugrunde, die weit zerstreute fachwissenschaftliche Literatur der experimentellen Biochemie zu sammeln, um den auf diesem Gebiete tätigen Forscher zu unterstützen. Zahlreiche Autoren aus Deutschland, England, den USA haben — analog dem heute teilweise veralteten Handbuch der Pflanzenanalyse von Klein (Springer, Wien 1932) — in den einzelnen Kapiteln erprobte analytische Methoden und Verfahren zusammengestellt. — Der erste Band des Handbuches, das hauptsächlich nach chemischen Gesichtspunkten gegliedert ist, soll die allgemeinen, grundlegenden Arbeitsmethoden, auch im Hinblick auf Apparate enthalten. Im vorliegenden zweiten Band werden folgende Sachgebiete dar-

[1] Vgl. diese Z. **140**, 273 (1953).

gestellt: Mono- und Oligosaccharide, deren Isolierung und Bestimmung nach verschiedenen Methoden, wovon besonders die chromatographischen und elektrophoretischen hervorzuheben sind, werden ausführlich beschrieben, während der kleine Abschnitt der acyclischen Zuckeralkohole sich mehr auf Literaturhinweise beschränkt. Neben Inositen und phosphorylierten Zuckern wird auch der Ascorbinsäurebestimmung ein gesondertes Kapitel gewidmet, in dem ausführlicher auf Störungen durch andere reduzierende Substanzen und deren Ausschaltung eingegangen wird. Es folgen Abschnitte über Stärke, Cellulose, Pektine (bei diesen werden auch für die Praxis wichtige Punkte wie z. B. die Ermittlung des Geliervermögens mitgeteilt), Chitin (in analytischer Hinsicht recht umfassend dargestellt), Pflanzengummi und Schleime sowie Glykoside. Entsprechend ihrer Bedeutung ist den Fetten und Lipoiden ein größerer Raum gewidmet, ebenso den Carbonsäuren, vor allem den nichtflüchtigen. — Während im dritten Band u. a. ätherische Öle, Farbstoffe, Antibiotica behandelt werden sollen, befaßt sich der vierte Band, der das Handbuch abschließt und dem Ergänzungsbände folgen sollen, mit der Darstellung nachstehender Gebiete. Die recht umfassende Eiweißanalyse wird ergänzt durch spezielle Abschnitte über Samenproteine und Methoden zur Bestimmung des Nahrungswertes. Daneben finden die Chlorophylle (a—e, Bacteriochlorophyll), Hämatinverbindungen (Cytochrome, Enzyme), Nucleinsäuren und besonders umfangreich die Alkaloide Erwähnung. Der Nachweis von Enzymen (z. B. DPN, ADP, Aneurin, CoA), Wachstumsfaktoren (z. B. Folsäure, Biotin) usw. wird teilweise auch durch Einbeziehung mikrobiologischer Bestimmungsmethoden erweitert. — Jeder Band des Handbuches ist mit einem zweisprachigen Sachverzeichnis (englisch, deutsch) ausgestattet. R. Ritter

H. Remy: *Grundriß der anorganischen Chemie.* 5. Auflage. XVIII, 328 Seiten mit 31 Abbildungen und 2 Tafeln. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig 1955. Preis geb. 8,65 DM.

Die erste Auflage des Grundrisses der anorganischen Chemie ist in dieser Zeitschrift eingehend gewürdigt worden[1]. Das Werk hat sich bewährt, so daß unter Beibehaltung der dem Buche eigentümlichen Auswahl und Anordnung des Stoffes nun schon die fünfte Auflage herausgebracht werden kann. Änderungen ergaben sich nur insofern, als in einzelnen Abschnitten, soweit dies im Rahmen der elementaren Darstellung geboten erschien, die neuen Erkenntnisse und Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der anorganischen Chemie berücksichtigt wurden. Dies bezieht sich z. B. auf die Silicatstrukturen, auf Angaben über kondensierte Phosphate, über Chromatographie, Ionenaustauscher usw. Das ausgezeichnete Werk wird zweifellos auch weiterhin unter den Studierenden, die Chemie als Haupt- oder als Nebenfach betreiben, viele Freunde finden. A. Kurtenacker

W. Schulze: *Allgemeine und physikalische Chemie.* 1. Teil. (Sammlung Göschen, Bd. 71.) 4., neu bearbeitete Auflage. 138 Seiten mit 10 Abbildungen. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1955. Preis geh. 2,40 DM.

Im Vergleich zur 1. Auflage[2] sind einige Verbesserungen eingetreten, die besonders dem Studierenden der physikalischen Chemie Vorteile bringen. Zum Studium dieses Bändchens muß vorausgesetzt werden, daß der Leser mit den Grundzügen der Infinitesimalrechnung vertraut ist. O. Fuchs

Ultrarotspektrometrie. Die Schiedtsche Methode der *Einbettung fester Proben in gepreßte KBr-Fenster* zur Messung der UR-Absorption wird von J. J. Kirkland[3]

[1] Vgl. diese Z. **110**, 33 (1937).

[2] Vgl. diese Z. **125**, 426 (1943).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 1537—1541 (1955). Du Pont de Nemours u. Co., Inc., Wilmington, Del. (USA).

mit gutem Erfolg für quantitative Messungen verwandt. Versuche mit verschiedenen Zerkleinerungsmethoden ergaben, — übrigens in Übereinstimmung mit dem Vorschlag von SCHIEDT — daß die größte Reproduzierbarkeit der Extinktionsmessung bei Verwendung eines Vibrators mit Stahlkugeln (5 min) erhalten wird. Zerkleinerung im Mörser oder in einer Kugelmühle ist nicht so wirksam. Das Versprühen gelöster Proben auf KBr-Pulver und nachfolgendes Verdampfen des Lösungsmittels ist nur für qualitative Untersuchungen kleiner Proben geeignet. Die Erfüllung des LAMBERTschen Gesetzes bei Variation der Schichtdicke der Fenster wurde an einer Meßreihe (0,5—2 mm) mit *3-(p-Chlorphenyl-)-1,1-dimethylharnstoff* (I) (0,15% in KBr) bestätigt gefunden (9,19; 11,99 μ). Der Einfluß der Luftfeuchtigkeit wird durch schnelles Arbeiten bei der Zerkleinerung zurückgedrängt. An binären Gemischen von I mit *3-(3,4-Dichlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff* (8,84 μ) im Konzentrationsintervall 2—20% und 15—70% wurde die Brauchbarkeit der Methode zu quantitativen Messungen geprüft. (Gewicht der Fenster: 0,3 g mit 0,6—0,8% organisches Material; $d = 1$ mm.) Die Übereinstimmung ist befriedigend. Im mittleren Konzentrations-Intervall wurde das Grundlinienverfahren (base line) benutzt, die erhaltenen Eichkurven schließen daher nicht aneinander an. Auch die Analyse anorganischer Mischungen wie *Quarz* und *Cristobalit* lieferte befriedigende Ergebnisse. Die UR-Analyse ist hier der Röntgen- oder Elektronenbeugungsanalyse überlegen. Eichmischungen von vorzerkleinertem Material wurden 15 min vibriert und die Extinktion der charakteristischen Banden (Quarz 14,41 μ, Cristobalit 16,13 μ) bestimmt. Das Verfahren läßt sich zur Analyse von Cristobalit in amorphem SiO_2 anwenden; die Nachweisgrenze liegt bei 1%. Verf. diskutiert abschließend die Vorzüge der KBr-Methode bei der Untersuchung fester Proben. Die Auswahl der Absorptionsbanden ist nicht durch Lösungsmittelbanden beschränkt, spektrale Besonderheiten der verschiedenen kristallinen Modifikationen einer Substanz können beobachtet werden. Andererseits treten infolge dieser Verschiedenheiten unter Umständen Anomalien im Spektrum auf, die von der zufälligen Kristallform der Proben abhängig sind. Quantitative Messungen können mit gleicher Genauigkeit gemacht werden wie bei flüssigen Proben, wenn man Vorbereitung, Verhältnis von Probenmenge zu KBr-Menge und Schichtdicke der Fenster konstant hält. H. SPECKER

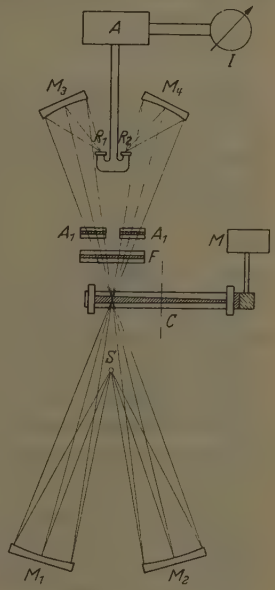

Abb. 1. Schema des Ultrarot-Spektrophotometers nach LUFT

Ein neuartiges Ultrarot-Spektrophotometer beschreibt K. F. LUFT[1]. Das Gerät ist schematisch in Abb. 1 wiedergegeben. Die Strahlung der Lichtquelle S wird über die sphärischen Spiegel M_1—M_4 und M_2—M_3 auf die beiden Empfänger gelenkt. Die Lichtunterschiede in beiden Strahlengängen werden über einen Verstärker am Instrument I angezeigt. Im Strahlengang befindet sich eine keilförmige, durch Motor M drehbare Küvette C, die mit Flüssigkeiten gefüllt werden kann, die verschiedene Absorptions-

[1] C. R. Acad. Sci., (Paris) 238, 1651—1653 (1954).

banden im Ultrarot zeigen und somit als Filter wirken. Die Wände der Küvette sind aus Lithiumfluorid und haben eine Wandstärke von 0,02 mm, die Umdrehungsgeschwindigkeit beträgt 5 U/sec. Es werden praktisch Banden von 3—4 μ Breite erzeugt. Als Füllung wurde ein Gemisch von 20% Cyclohexan und 80% Tetrachlorkohlenstoff verwendet. Die Analysen- und Vergleichsküvetten A_1 und A_2 haben eine Schichtdicke von 0,02 mm. Der Absorptionseffekt von 1 Vol-% Cyclohexan in CCl_4 entspricht einer selektiven Strahlungsverminderung von 6,4% oder einer Totalverminderung der Strahlung von 0,17%. Mit dieser Anordnung lassen sich im Benzin noch Spuren Cyclohexan in der Größenordnung von 10^{-3} Vol-% bestimmen.

H. Pohl

I. V. Berezin und G. B. Meluzova[1] beschreiben die Konstruktion einer Küvette für Messungen im Ultrarot, die eine leichte und genaue Einhaltung der gewünschten Schichtdicke und gleichzeitig bequeme Füllung und Reinigung ermöglicht. Mit Hilfe eines leicht abgeänderten Mikroskops läßt sich die Schichtdicke der Küvette und eine etwaige Neigung der Deckplatte exakt ($\pm$ 1 μ) bestimmen. H.-F. Kurandt

Elektromagnetischer Vibrator für Elektroden zur Polarographie und amperometrischen Titration. A. J. Lindsey[2] hat einen elektromagnetischen Vibrator beschrieben, der Schwingungen in der Vertikalen erzeugt. Der mittels Spiralblattfeder gehaltene Elektrodenhalter kann zentriert werden. Wird zum Betrieb ein Variac-Transformator benutzt, so soll die Einstellung bestimmter Amplituden besser reproduzierbar sein als mit dem Vibrator nach W. Dirscherl und K. Otto[3].

K. Cruse

Säulenchromatographie. B. Drake[4] hat zusammengefaßt über chromatographische Untersuchungen berichtet, bei denen die *Analyse durch laufende Registrierung der Leitfähigkeit der Eluierfraktionen* verfolgt wird, über die im einzelnen früher berichtet wurde[5]. Grundsätzlich wird in 2,5×200 oder 4×440 mm großen mit Dowex 50 gefüllten [200—400 mesh (= etwa DIN 100—150)] Glassäulen oder in 4×12,5 mm bzw. 3×83 mm großen Säulen aus Perspex chromatographiert, die mit Dowex 50 (8% Vernetzungsgrad) und Celite (1:1) gefüllt werden. Die Säulen laufen in 20—25 cm lange Capillaren von 0,5 mm Durchmesser aus, die als Meßzellen mit Platinelektroden (4 mm^2) ausgerüstet sind und etwa 0,1 ml fassen. 0,05—0,5 ml Probe, entsprechend 0,1—2 mg Substanz werden aufgebracht und in der Regel mit 0,01—1 n Salzsäure eluiert. Auf den kleinen Perspexsäulen können auch wenige μg analysiert werden, doch steigt dann der Fehler von $\pm$ 5% auf $\pm$ 20% bei Arbeiten mit 0,1 n Salzsäure. — Es werden *Trennungen von Aminosäuren, Alkalimetallen und Aminen* beschrieben, auch der Einfluß von Formaldehyd-, Alkohol- und Eisessigzusätzen auf die Auffächerung. Eine Gradientelution mit steigender Salzsäurekonzentration ist bei der Trennung der Alkalien einschließlich des Ammonium-Ions angebracht. Form und Lage der Leitfähigkeits-„Spitzen" im Registrierchromatogramm und ihre quantitative Auswertung (Flächeninhalt) werden im Zusammenhang mit theoretischen Ableitungen eingehend diskutiert. Die erreichbare Versuchsgenauigkeit hängt nicht allein von der einwandfreien Funktion der Apparatur und des Leitwertgebers ab (Fehler 2—3%) sondern auch von der Zahl der Komponenten im Gemisch. Die Analyse eines 12-Komponentengemischs ist auf $\pm$ 5%, die eines Zweikomponentengemischs auf $\pm$ 2—3% ausführbar.

K. Cruse

---

[1] Ž. anal. Chim. **10**, 262—264 (1955) [Russisch]. „Lomonossov"-Univ. Moskau.

[2] Anal. chim. Acta (Amsterd.) **13**, 200—202 (1955). Sir John Cass College, London.

[3] Chemie-Ing.-Techn. **26**, 321 (1954); vgl. diese Z. **144**, 197 (1955).

[4] Svensk. kem. Tidskr. **67**, 139—154 (1955). Univ. Uppsala (Schweden).

[5] Drake, B., Ark. Kemi (Stockholm) **4**, 401, 469 (1952); **8**, 1 (1955); **9**. (1955).

Die Adsorption verschiedener Substanzen an Kohle, sowie deren Beeinflussung durch Stoffe, die gleichfalls gut adsorbiert werden, beschreiben R. J. P. Williams, L. Hagdahl und A. Tiselius[1]. Durch Aufnahmen der Adsorptionsisothermen ist es möglich, die Wirkung der einzelnen Entwickler auf die Verschiebung der Zonen bei der chromatographischen Analyse zu ermitteln. Die Isothermen wurden im allgemeinen nur durch 2 Punkte bei den Konzentrationen 0,1 und 0,5% festgelegt. Daraus läßt sich zwar die Isotherme nicht exakt beschreiben, jedoch erhält man einen Hinweis über die Größe der Adsorption und ihre Änderung mit der Konzentration. — Die Arbeit bringt eine Zusammenstellung des Koeffizienten für die Freundlichschen Isothermen für eine Anzahl von Substanzen, gelöst in Wasser oder organischen Lösungsmitteln, für die Kohlesorten Carboraffin Supra und Darco G 60. G. Denk

A. Klinkenberg[2] stellt *thermodynamische Betrachtungen über verteilungschromatographische Stofftrennungen* an. Diese Trennungen stellen einen Modellfall isentroper Prozesse dar, analog der Zerlegung von Gasmischungen mittels semipermeabler Membranen. Während im letzteren Fall die experimentelle Verwirklichung solcher Membranen nicht zu erreichen ist, können die idealen Bedingungen bei einer Verteilungschromatographie als nahezu erreicht betrachtet werden. Die Voraussetzungen dazu sind: keine Änderung des Konzentrationsprofils während des Passierens der Kolonne, unmittelbare Gleichgewichtseinstellung, d. h. eine unendliche Zahl von idealen Stufen, so daß der Transport mit einer unendlich kleinen Triebkraft erfolgt, also unter reversiblen Bedingungen. Die chromatographische Trennung zweier gelöster Stoffe ist also keine Umkehrung eines Diffusionsprozesses, der nach dem 2. Hauptsatz irreversibel ist. Die Gesamtentropie der gemischten Lösung ist gleich der Summe der Entropien der getrennten Lösungen. Würden die getrennten Lösungen durch Diffusion gemischt, so ergäbe sich das doppelte Ausgangsvolumen. Nur durch Einengen der getrennten Lösungen (Abnahme ihrer Entropien) und irreversible Diffusion (Zunahme der Entropien) könnte der Ausgangszustand wiederhergestellt werden. Der tatsächliche Ablauf unter idealen Bedingungen ist also isentrop. H. Specker

Papierchromatographie. Über die *direkte Spektralphotometrierung von Substanzflecken auf Papierchromatogrammen* berichten A. Lacourt und P. Heyndryckx[3] am Beispiel der *Kobaltbestimmung mit α-Nitroso-β-naphthol* und der *Kupferbestimmung mit Rubeanwasserstoff*. Man wählt zur Bestimmung der optischen Dichte des Papiers an der Stelle des entwickelten Fleckes diejenige Wellenlänge aus, bei der die spezifischen Absorptionen für das Entwicklungsreagens und die gefärbte Metallverbindung den größten Unterschied zeigen. Die Absorption des Papiers an der später zu photometrierenden Stelle muß man vorher bestimmen und später berücksichtigen. 0,1—3 μg Co und Cu sind mit einer Reproduzierbarkeit von $\pm$0,5% bestimmbar. Man photometriert Co bei 850 mμ und Cu bei 660 mμ.
K. Brodersen

Zur Identifizierung von Papierchromatogrammen kann, wie Z. Pechan, D. Kaláb und E. Paleček[4] mitgeteilt haben, auch die *oscillographische Polarographie* an stationären Elektroden herangezogen werden, wenn die zu identifizierenden Substanzen nur polarographisch aktiv sind. In der in Abb. 1 (S. 282) wieder-

[1] Ark. Kemi (Stockholm) **7**, 1—15 (1954). Univ. Uppsala, Schweden.

[2] J. chem. Educat. **31**, 423 (1954). N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij (Royal Dutch-Shell Group), Den Haag (Holland).

[3] Nature (London) **176**, 880—881 (1955). Freie Univ. Brüssel (Belgien).

[4] Pharmazie **10**, 526—528 (1955). Univ. Brünn (Tschechoslowakei).

gegebenen Anordnung können zuverlässig dV/dt—V-Kurven nach HEYROVSKÝ direkt von dem mit Grundlösung getränkten Papier aufgenommen werden, wenn die Kathode an die Stelle größten Gehaltes gebracht wird. Die Identität der Substanz kann durch Vergleich mit den gleichen Kurven an Testlösungen und an der Tropfelektrode sichergestellt werden. Das Verfahren ist nicht auf die Analyse von Chromatogrammen oder Pherogrammen beschränkt, da sich

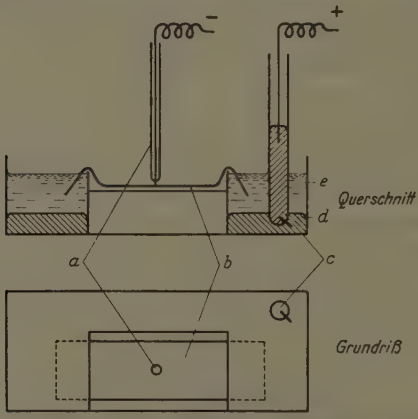

Abb. 1. Vorrichtung zur Polarographie auf Filtrierpapier nach PECHAN, KALÁB und PALEČEK. *a* Stationärelektrode, *b* Filtrierpapier, *c* Anode, *d* Quecksilber, *e* Grundlösung

natürlich auch direkt auf Filtrierpapier aufgebrachte Substanzen in der gleichen Weise analysieren lassen, wobei insbesondere auch eine Mikroanalyse möglich ist, z. B. 6—12 μg Aminosäure in 0,02 ml. Es wurden auf diese Weise analysiert: *Histidin, Tryptophan, Phenylalanin, Cystein, Cystin und Methionin* in 0,1 n Kalilauge als Grundlösung. Auch das Hydrochlorid der *α-Oxo-γ-Aminobuttersäure* erwies sich als polarographisch aktiv. Als Stationärelektrode bewährte sich eine amalgamierte Kupferelektrode besonders gut, obwohl dann die beobachteten Depolarisationspotentiale einzelner Einschnitte in den Kurven gegenüber dem Oscillogramm an der Tropfelektrode oder auch an der amalgamierten Silber- oder Platinelektrode deutlich verschoben sind.

In einer weiteren Mitteilung hat D. KALÁB[1] die Angaben dahin ergänzt, daß eine Stationärelektrode von 0,3—0,5 mm Länge und 0,1 mm Durchmesser optimale Ergebnisse liefert, und hat außerdem über den Nachweis organischer, biologisch interessanter Verbindungen berichtet. In Erweiterung einer früheren Mitteilung[2] wird z. B. festgestellt, daß in gepufferter ammoniakalischer Kupferamminsalzlösung *Histidin, Arginin, Methionin, Tryptophan, Cystin, Cystein und Glutaminsäure* anodische, reversible Einschnitte der dV/dt—V-Kurven des Kupferamminkomplexes charakteristisch beeinflussen und auf diese Weise identifiziert werden können. Die polarographische Aktivität des *Cystins, Cysteins und Glutathions* an der Stationärelektrode reicht bereits in $3 \cdot 10^{-6}$ m Lösung zum Nachweis aus, wenn dieser in 1 n Kalilauge vorgenommen wird. In ähnlicher Weise sind das Brucinsalz von *1-Formyl-*

[1] Pharmazie **10**, 528—532 (1955).

[2] KALÁB, D., u. F. FRANĚK: Pharmazie **10**, 31 (1955); vgl. diese Z. **149**, 317 (1956).

phenylalanin (10^{-5} m), *3,5-Dijodtyrosin*, *Kreatin*, *Taurin*, *Benzoesäure*, *p-Aminobenzoesäure*, *Indolyl-3-essigsäure* (10^{-6} m), *α-Acetaminozimtsäure und Phthalimidessigsäure*, sämtlich in 1 n Kalilauge, an teils reversiblen, teils irreversiblen anodischen oder kathodischen, in jedem Fall charakteristischen Einschnitten der Kurven kenntlich. In 1 n Salzsäure gelingt der Nachweis in der Regel nur mit geringer Empfindlichkeit, nur α-Acetaminozimtsäure und Phthalimidessigsäure machen hier eine Ausnahme. In 1 n Ammoniakpufferlösung sind *Phthalimidessigsäure* und *Isatin* (10^{-5} m) besonders leicht kenntlich. Auch das oscillopolarographische Verhalten von bis zu 1:100 verdünnten *Serumproben* (Menschenserum), von lyophilisiertem Serum, von *Lysozym* und *Pseudoglobulin* wird eingehend diskutiert.

K. Cruse

J. R. A. Anderson und E. C. Martin[1] geben als Einleitung zu einer beabsichtigten Untersuchungsreihe eine *Übersicht über die R_f-Werte von Metall-Ionen auf Papierchromatogrammen*, die unter Verwendung von *Butanol* gewonnen wurden, das mit 1 m *wäßrigen Lösungen von organischen Säuren* wie Thioglykolsäure, Dithioglykolsäure, Citronensäure, Weinsäure, Milchsäure, Malonsäure, Äthylendiamintetraessigsäure, Salicylsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure oder auch mit Wasser gesättigt wurde. Die *Trennung von Hg^{I} und Hg^{II}* ist mit allen verwendeten Lösungen möglich außer mit jenen, die Thioglykol-, Malon- oder Salicylsäure enthalten. *Tl^{I} und Tl^{III}* lassen sich immer trennen, nur mit Thioglykolsäure nicht. Die *Abtrennung von UO_2^{++}* geling mit Salicyl-, Thioglykol-, Dithioglykol-, Milch-, Oxal- und Bernsteinsäure, die *Abtrennung von Ag^{I}* mit Dithioglykolsäure, die *Abtrennung von Mo^{IV}* mit Thioglykol- oder Oxalsäure, die *Abtrennung* von *As^{III}* mit Thioglykolsäure. Bei Bi^{III} und Sb^{III} sind die Trennungen weniger gut. Die Verf. geben die jeweiligen R_f-Werte in größeren tabellarischen Übersichten im Original an. K. Brodersen

Die Möglichkeiten der papierchromatographischen Trennung verschiedenwertiger Kationen eines Elementes, wie Fe^{2+}/Fe^{3+}, Cu^{+}/Cu^{2+}, Hg^{+}/Hg^{2+} wurden von C. Bighi[2] untersucht. Zur Vermeidung der Oxydation der Kationen von niederer Wertigkeit wird in inerter Atmosphäre in einem Glaszylinder (35 cm ∅, 70 cm Höhe) mit Schliffdeckel chromatographiert. Der Deckel ist mit 3 Öffnungen versehen, von denen die beiden seitlichen zum Einleiten des mit Pyrogallol gereinigten Stickstoffs, die zentrale Öffnung zu seiner Ableitung dienen. Auf dem Boden der Chromatographierkammer befindet sich eine Kristallisierschale mit dem Lösungsmittel, in das man das zu einem Zylinder gerollte Papierblatt (Whatman Nr. 1) stellt, nachdem die Luft durch Stickstoff verdrängt worden ist. Man chromatographiert bei 20 ± 2° C aufsteigend 23 Std lang, absteigend weniger als die halbe Zeit. Aufgetragen werden die 0,005—0,01 mg Kationen entsprechenden Mengen der zu prüfenden Lösung. Das absteigende Verfahren erwies sich bei Eisen als weniger geeignet und wurde daher für die anderen Metalle gar nicht angewendet. In Tab. 1 (S. 284) sind die von den Verff. bei dem aufsteigenden Verfahren erhaltenen R_f-Werte zusammengestellt.

Zum Sichtbarmachen der Flecken diente bei Eisen und Kupfer ein Gemisch gleicher Teile $K_4Fe(CN)_6$ und $K_3Fe(CN)_6$, bei Quecksilber (nach Verjagen des Säureüberschusses) eine geringe Menge einer Kaliumjodidlösung. Die Eisensalze wurden als Chloride oder Sulfate angewendet, die Kupfersalze waren Chloride, die Quecksilbersalze Nitrate. Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, gelingen die Trennungen bei Eisen und Quecksilber, bei Kupfer hängt die Trennbarkeit mit Pyridin sehr von

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 253—257 (1955). N. S. W. Univ. Technol., Sydney (Australien).

[2] Ann. Chimica **45**, 532—538 (1955). Univ. Ferrara (Italien).

dessen Wassergehalt ab. In Gemischen von Eisen- und Kupferchloriden erhält man mit dem Lösungsmittel für Kupfer eine gute Trennung von Cu^{I} und Cu^{II}, dagegen keine Trennung von Fe^{2+} und Fe^{3+}. Mit einem Lösungsmittel für Eisen sind die Verhältnisse gerade umgekehrt. In einem Gemisch der 6 Salze [$FeCl_2$, $FeCl_3$, CuCl, $CuCl_2$, $HgNO_3$, $Hg(NO_3)_2$] ergibt sich mit dem Lösungsmittelgemisch für Quecksilber eine gute Trennung von Hg^{+} und Hg^{2+}, dagegen entsteht für Eisen und Kupfer nur je ein Fleck.

Tabelle 1

Lösungsmittel	R_f-Werte				Anmerkung
	Fe^{2+}	$Fe^{2+} + Fe^{3+}$		Fe^{3+}	
Butanol, mit 3 n Salzsäure gesättigt.	0,10	0,10	0,52	0,58	Chloride
Äthanol mit 10% 5 n Salzsäure . .	0,37	0,35	0,61	0,62	Chloride
Butanol : Eisessig : Acetessigester : Wasser (50 : 10 : 5 : 35)	0,28	0,28	0,10	0,10	Sulfate
	Hg^{+}	$Hg^{+} + Hg^{2+}$		Hg^{2+}	
Isopropanol : konz. Salpetersäure : Wasser (36 : 4 : 2)	0,12	0,14	0,36	0,40	

Lösungsmittel	R_f-Werte			
	Cu^{+}	$Cu^{+} + Cu^{2+}$		Cu^{2+}
Butanol, mit 20%iger Essigsäure gesättigt . . .	0,04	0,05	0,09	0,10
Pyridin	0,00	0,00	0,75	0,75
Pyridin mit 20% H_2O	0,00	0,00	0,77	0,79
Pyridin mit 30% H_2O	0,72	0,71	0,81	0,84
Pyridin mit 45% H_2O	0,75	0,75	0,87	0,91

H. Freytag

Die papierchromatographische Trennung verschiedener Wertigkeitsstufen eines Elements gelingt nach F. H. Pollard, J. F. W. McOmie und A. J. Banister[1] mit einer Mischung aus konz. Salzsäure-Wasser-Äther-Methanol (4 : 15 : 50 : 30) als Lösungsmittel. Die R_f-Werte bei aufsteigendem Verfahren (Whatman-Papier Nr. 1) betragen für Cu^{I} 0,9, Cu^{II} 0,35, As^{III} 0,55, As^{V} 0,75, Sb^{III} 0,75, Sb^{V} 0, Cr^{III} 0,3, Cr^{VI} 0,8, Mo^{V} 0,2, Mo^{VI} 0,55 und bei dem etwas abgeänderten Mischungsverhältnis 2 : 20 : 50 : 30 für Co^{II} 0,3 und Co^{III} 0. Mit ähnlichen Lösungsmittelgemischen können Hg^{I} und Hg^{II}, Pt^{II} und Pt^{IV}, V^{IV} und V^{V} und viele andere Ionen getrennt werden. — Eine ausführliche Veröffentlichung wird angekündigt.

G. Denk

Über die Verwendung von Jodmonochlorid bei Bromattitrationen berichten G. S. Deshmukh und M. G. Bapat[2]. Man arbeitet ähnlich wie bei der von L.W. Andrews[3] angegebenen Jodattitration, fügt 10—15 ml einer etwa 0,005 m Jodmonochloridlösung (hergestellt aus KJO_3, KJ und HCl nach G.S. Jamieson[4]) und 10 ml Tetrachlorkohlenstoff in die zu titrierende 3—4 n salzsaure Lösung und titriert mit Bromatlösung auf Verschwinden der Purpurfarbe des Jods in der organischen Phase. Man

[1] Chem. and Ind. **1955**, 1598. Univ. Bristol.

[2] Naturwissenschaften **42**, 577 (1955). Hindu Univ., Banaras (Indien).

[3] Z. anorg. allg. Chem. **30**, 75 (1903).

[4] Volumetric Jodate Methods pp. 8, 9, New York 1926.

kann zur Endpunktsbestimmung der Bromattitration auch die „Deadstop"-Methode verwenden. Hierbei findet man im Äquivalenzpunkt ein Stromminimum, da weder Brom noch Jod als Depolarisatoren vorhanden sind. Die Methoden sind verwendbar zur Titration von *Arsen(III)*, *Antimon(III)*, *Thallium(I)*, *Hydrazin* und *Ascorbinsäure*. K. Brodersen

Kobalt (III)-oxydimetrie. Nach Versuchen von C. E. Bricker und L. J. Loeffler[1] sind 0,01 m Lösungen von elektrolytisch hergestelltem Kobalt(III)-sulfat in 18 n Schwefelsäure bei —7° C mindestens 3 Monate, wahrscheinlich noch viel länger ohne Titeränderung beständig. In schwächer saurer Lösung und bei höherer Temperatur zerfällt das Salz rascher, in konzentrierterer Lösung kristallisiert beim Stehen Kobalt(III)-sulfat aus. Unter den optimalen Beständigkeitsbedingungen kann die stark oxydierend wirkende $Co_2(SO_4)_3$-Lösung als Maßflüssigkeit für Oxydationsanalysen dienen, die allerdings gegenüber bekannten Verfahren, z. B. cerimetrischen Titrationen, keine Vorteile aufweisen. Die Verff. beschreiben die Bestimmungen von Eisen(II)-Ion (das zur Titerstellung der Kobalt(III)-lösung verwendet wurde), Cer(III)- und $[Fe(CN)_6]^{4-}$-Ion. Oxalat, arsenige Säure und Wasserstoffperoxyd werden zu langsam oxydiert, um titriert werden zu können. Das Titrationsende bestimmten die Verff. jeweils spektrophotometrisch[2] durch Messungen bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums der Kobalt(III)-sulfatlösung (610—620 mμ) oder bei den Wellenlängen der zu oxydierenden Stoffe.

A. Kurtenacker

Über volumetrische Bestimmungen mit Chloramin T-Lösungen als Oxydationsmittel berichten B. Singh und K. Ch. Sood[3]. *Kaliumjodid*, *Hydrazinsulfat*, *Arsen(III)-oxyd*, *Zinn(II)-chlorid*, *Quecksilber(I)-chlorid*, *Kaliumantimonyltartrat* *Kaliumrhodanid*, *Eisen(II)-ammoniumsulfat* können mit sehr gutem Erfolg nach folgender *Arbeitsvorschrift* titriert werden. Man versetzt 25 ml der zu untersuchenden Lösung mit 25 ml konz. Salzsäure, 5 ml 0,02 m JCl-Lösung und 5 ml Chloroform. Die 0,1 n Chloramin T-Lösung läßt man zufließen, bis die durch Jod zunächst stark braungefärbte wäßrige Phase nur noch schwach gelb und die Chloroformschicht schwach violett gefärbt ist. Dann titriert man in bekannter Weise tropfenweise unter starkem Schütteln bis zum Farbübergang violett-schwach gelb in der Chloroformschicht zu Ende.

Wasserstoffperoxyd (I), *Bleidioxyd (II)*, *Selendioxyd (III)*, *Natriumformiat (IV)*, *Kaliummetaperjodat (V)*, *Kaliumpermanganat (VI)*, *Kaliumdichromat (VII)* werden indirekt titriert, indem man zunächst I und V mit Arsenit in alkalischer Lösung, II mit KJ, III mit Hydrazinsulfat, IV mit $HgCl_2$ in essigsaurer Lösung, VI und VII mit Mohrschem Salz umsetzt. Nach vollzogener Umsetzung wird mit Salzsäure stark angesäuert und der unverbrauchte Reagensrest mit Chloramin-T-Lösung wie beschrieben zurücktitriert. Bei III muß das ausgeschiedene Selen vor der Rücktitration abfiltriert werden. Bei IV wird nicht der Reagensüberschuß, sondern der abfiltrierte Hg_2Cl_2-Niederschlag titriert. A. Kurtenacker

Eisen (II)-äthylendiaminsulfat als reduktometrisches Reagens. B. Singh und S. Singh[4] weisen darauf hin, daß $FeSO_4 \cdot (CH_2NH_3)_2\ SO_4 \cdot 4H_2O$ [Eisen(II)-

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1419—1423 (1955). Univ. Princeton, N. J. (USA).

[2] Siehe P. B. Sweetser, and C. E. Bricker, Analyt. Chemistry **25**, 253 (1953); C. E. Bricker and P. B. Sweetser, Analyt. Chemistry **25**, 764 (1953); vgl. diese Z. **143**, 201, 308 (1954).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 301—304, 305—308 (1955). Panjab Univ. College, Hoshiarpur (Indien).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 222—225 (1955). Univ. Hoshiarpur (Indien).

äthylendiaminsulfat],das sich relativ leicht herstellen läßt[1],vorteilhaft zur indirekten volumetrischen Bestimmung von Oxydationsmitteln herangezogen werden kann. Man versetzt die zu bestimmende, das Oxydationsmittel enthaltende Lösung mit einem Überschuß der Eisen(II)-äthylendiaminsulfatlösung und titriert mit Kaliumpermanganatlösung oder Kaliumdichromatlösung in saurer Lösung zurück. Es lassen sich so bestimmen: ClO_3^-, BrO_3^-, JO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, MnO_4^-, $S_2O_8^{2-}$, H_2O_2, Ce^{4+}. Bei BrO_3^- und JO_4^- kann man nur mit Permanganat zurücktitrieren. — *Ausführung.* Man versetzt die eingewogene Untersuchungssubstanz mit einem Überschuß einer eingestellten Eisen(II)-äthylendiaminsulfatlösung, macht 1—2 n an Schwefelsäure (bei ClO_3^-, BrO_3^-, $S_2O_8^{2-}$ und $[Fe(CN)_6]^{3-}$ gibt man noch Phosphorsäure zu), versetzt bei Anwesenheit von ClO_3^-, BrO_3^- und $[Fe(CN)_6]^{3-}$ mit 5 bis 10 ml Zimmermannschem Reagens, erhitzt bei der Bestimmung von ClO_3^- in Kohlendioxydatmosphäre 10 min auf 80° C und kühlt ab, versetzt bei $[Fe(CN)_6]^{3-}$ mit 5 ml 1%iger Eisen(III)-chloridlösung[2], 20 ml 1 n Salzsäure, 30 ml Wasser und dem Reagensüberschuß, filtriert und titriert im Filtrat zurück, nachdem man 10 ml Zimmermannsches Reagens und 30 ml einer Mischung aus Schwefel- und Phosphorsäure zugegeben hat. Die Rücktitration kann in einigen Fällen (siehe oben) mit Kaliumdichromat und Diphenylamin als Indicator geschehen, in allen Fällen aber mit Kaliumpermanganatlösung. — *Herstellung der Mischung aus Phosphor- und Schwefelsäure.* Man mischt 75 ml H_2SO_4 (1,84) und 75 ml H_3PO_4 (1,75) und verdünnt mit Wasser auf 500 ml. K. Brodersen

Nach einer weiteren Mitteilung von B. Singh, S. Singh und H. Singh[3] kann die Rücktitration mit Permanganat bei den vorstehenden Bestimmungen von $Cr_2O_7^{2-}$, H_2O_2, MnO_4^-, $S_2O_8^{2-}$, ClO_3^-, BrO_3^- und Ce^{4+} auch sehr gut potentiometrisch erfolgen. — *Ausführung.* Die Probe wird zunächst mit einem Überschuß an Eisen(II)-äthylendiaminsulfat in 0,05 m Lösung versetzt und mit Schwefelsäure angesäuert, so daß die Lösung 1—2 n an Schwefelsäure wird. Der Überschuß wird dann einfach mit 0,05 n Permanganatlösung unter Rühren zurücktitriert. Gemessen wird an einer Platinblechelektrode als Indicator, die gegen eine Kalomelelektrode geschaltet ist. Man erhält vorzüglich auswertbare Titrationskurven mit Potentialsprüngen von rund 400 mV im Äquivalenzpunkt, wenn etwa 10—100 mg Probe in 50 ml titriert werden. Bei Titration von Kaliumpersulfat, Chlorat und Bromat wird zweckmäßig in Phosphorsäure-Schwefelsäuregemisch titriert (je 75 ml konz. Säure in 500 ml) und unter Zusatz von 5—10 ml Zimmermann-Reagens bei Chlorat und Bromat. Die Chloratbestimmung verläuft nur quantitativ, wenn außerdem erst nach Erhitzen auf 80° C während 10 min und nach dem Abkühlen in Kohlendioxydatmosphäre zurücktitriert wird. K. Cruse

Zwei verbesserte Kontrollsysteme für Mikrobüretten mit einem Fassungsvermögen von 1—2 ml beschreiben A. G. Hamlin und J. M. Bather[4]. Trotz des sehr langsamen Ausströmens der Flüssigkeit aus den Bürettenkonstruktionen von A.-G. Hybinette und A. A. Benedetti-Pichler[5] und der von J. T. Stock und M. A. Fill[6] ist doch die Kontrolle eine schwierige. Es entstehen Abflußirrtümer und solche der Diffusion der titrierten Flüssigkeit in die der Bürettenspitze. Die

[1] Caraway, K. P., and R. E. Oesper: J. chem. Educat. **24**, 235(1947); vgl. diese Z. **129**, 166 (1949).

[2] Wittmann, G.: diese Z. **141**, 241 (1954).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 288—292 (1955). Univ. Hoshiarpur (Indien).

[4] Analyst (London) **79**, 655—657 (1954). Shirley Inst., Didsburry, Manchester.

[5] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **30**, 15 (1942).

[6] Metallurgia **31**, 103 (1944); vgl. diese Z. **130**, 243 (1949/50).

Bemühungen der erstgenannten Autoren gehen dahin, einen genügend schnellen Auslauf mit einer gleichwertigen Kontrolle nahe dem Endpunkt der Titration zu vereinen. Die Verschlußvorrichtung *A* (Abb. 1) ist im Prinzip ähnlich der von STOCK und

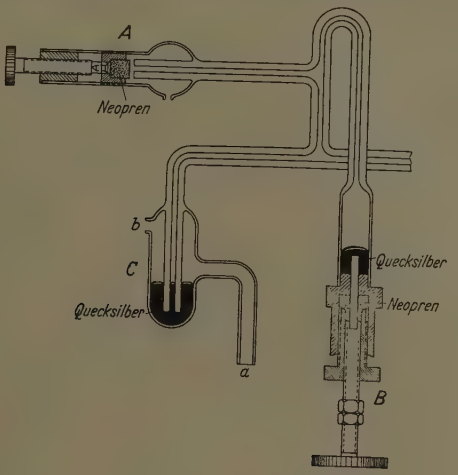

Abb. 1

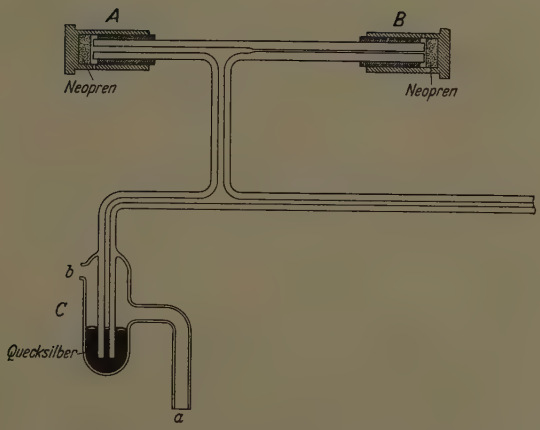

Abb. 2

Abb. 1 und 2. Kontrollsysteme für horizontale Mikrobüretten nach HAMLIN und BATHER

FILL. Beim zweiten Ventil *B* dient ein in Quecksilber tauchender Kolben als Verschluß. Er ruht auf dem glatten Schraubenende und wird durch eine Neoprendichtung geführt. Ventil *A* besteht aus Messing, *B* aus Stahl. Die Hauptmenge der Titranden wird durch *A* schnell zugeführt, dieses wird alsdann verschlossen, und die Titration wird durch *B* beendet. Zur Sicherung einer genügenden Kapazität von *B* wurde die zweite Konstruktion (Abb. 2) gewählt, die einfacher, aber etwas weniges

genau ist. Die äußerst feinen Capillaren gestatten bei offenem *B* einen sehr langsamen Ausfluß, welcher durch Schließen dieses Ventils sofort aufhört. Der Verschluß *C* ermöglicht das schnelle Füllen der Bürette, indem man *B* schließt und bei *A* ansaugt. Der Meniscus des Quecksilbers in *C* ist während der Titration konstant.

A. Schleicher

II. Analyse anorganischer Stoffe

Wasserstoffperoxyd. G. Janíček und J. Pokorný[1] stellten Untersuchungen über die colorimetrische H_2O_2-Bestimmung mit Titan(IV)-chloridlösung in salzsaurer Lösung an. Sie versetzten jeweils 10 ml H_2O_2-Lösung mit 4 ml $TiCl_4$-Lösung (40 g $TiCl_4$ in 1000 ml 37%iger Salzsäure) und maßen die Farbe nach dem Verdünnen auf 100 ml mit Filter BG 7 (480 mμ) im Lange-Colorimeter. Die Versuche ergaben, daß das Lambert-Beersche Gesetz im Konzentrationsbereich 0,2—400 mg H_2O_2/l erfüllt ist. Zur Berechnung des H_2O_2-Gehaltes kann die Beziehung dienen: $c = 0{,}138 \cdot 10^{-3} \cdot E_{1\,cm}^{480}$. Ein Überschuß von 4 Molen $TiCl_4$ auf 1 Mol H_2O_2 genügt, um die maximale Farbintensität zu erreichen (die oben verwendete Menge $TiCl_4$-Lösung ist mehr als ausreichend). Die Salzsäurekonzentration in den Grenzen 1,5—10% beeinflußt die Farbintensität nicht. Die Kationen Cu^{2+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Mn^{2+} und Mg^{2+} stören auch in 20fachem Überschuß nicht. Al^{3+} schwächt die Farbe, Ni^{2+} und auch BrO_3^- erniedrigen die Farbintensität und -stabilität. Von weiteren Anionen wirken NO_3^-, ClO_3^-, JO_3^-, $S_2O_8^{2-}$ und in kleinen Konzentrationen auch PO_4^{3-} nicht störend. Phosphatkonzentrationen von mehr als $5 \cdot 10^{-3}$ m bewirken Fällungen mit dem Reagens.

A. Kurtenacker

Die Bestimmung von Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung führt J. Bitskei[2] auf Grund der Reaktion mit NaOCl durch: $NaOCl + H_2O_2 = NaCl + H_2O + O_2$. — Die zu bestimmende, zweckmäßig verdünnte Lösung wird durch Zugabe von 10 ml 2 n Natronlauge alkalisch gemacht und mit überschüssiger 0,1 n NaOCl-Lösung (20—30 ml) versetzt. Nach Umschütteln zur Entfernung des bei der Reaktion entstandenen Sauerstoffs werden der Flüssigkeit eine der verwendeten NaOCl-Lösung äquivalente Menge von 0,1 n As_2O_3-Lösung, ferner 2 g Kaliumhydrogencarbonat, 1—2 Tropfen Indicator (1%ige alkoholische Brasilinlösung) und 1 Tropfen Katalysator (5%ige KJ-Lösung) zugegeben. Unter ständigem Umrühren wird nun die überschüssige arsenige Säure langsam mit 0,1 n NaOCl-Lösung titriert, bis die Farbe des Indicators von Rot nach Gelblichgrün umschlägt. Die Genauigkeit dieser Methode, die auch zur Bestimmung von anderen Peroxyden verwendet werden kann, beträgt nach den mitgeteilten Analysenzahlen einige Zehntel Prozent.

K. Machner

Alkalimetalle. Um kleinste Mengen von *Natrium* und *Kalium* bei Verwendung von Probenmengen in der Größenordnung von etwa 0,25 ml *flammenphotometrisch* noch bestimmen zu können, statteten A. K. Solomon und D. C. Caton[3] ein Beckman-Spektralphotometer DU mit einem RCA Multiplier Typ 6217 aus. Als Arbeitswiderstand ist im Anodenkreis ein 40 MΩ-Widerstand geschaltet und der Spannungsabfall über ihn wird in einem Elektrometerverstärker verstärkt, so daß die Intensitäten mit einem Brown-Recorder registriert werden können. Beim Umbau wurde besonders darauf geachtet, daß die Anordnung extrem licht-

[1] Chem. Listy 49, 1315—1317 (1955) [Tschechisch]. Chemisch-technolog. Hochsch. Prag.

[2] Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) 8, 203—206 (1955). Techn. Univ. Budapest.

[3] Analyt. Chemistry 27, 1849—1850 (1955). Havard Med. School, Boston, Mass.

dicht war, um bei der erhöhten Empfindlichkeit keinen stärkeren Störpegel zu erhalten. Außer diesen Änderungen wurde am Flammenzusatzgerät der Gasdruck durch Ventile höherer Präzision eingestellt. Während bei Probenmengen von 0,5 ml noch die vorgesehenen kleinen Bechergläser verwendet werden konnten, mußten bei kleineren Mengen Vorratsgefäße selbst angefertigt werden. Zur Messung wurden die Natriumlinie 589 mμ und die Kaliumlinie 768 mμ herangezogen. Verff. bestimmten mit diesem Gerät bei einer Spaltbreite von 0,01 mm und einer Multipliersspannung von 620 V noch Konzentrationen von 1 μMol Natrium/l mit einer Standardabweichung von 1,4%. Kalium ließ sich bei 0,24 mm Spaltbreite und 720 V Multipliersspannung bis zu 0,6 μMol/l mit einer Standardabweichung von 8% bestimmen. Bei 6 μMol Kalium/l betrug die Standardabweichung nur noch 1,5%. Es wurde festgestellt, daß die gegenseitige Beeinflussung von Natrium und Kalium bei den vorkommenden Konzentrationen vernachlässigt werden kann.

F. Rosendahl

Zur maßanalytischen *Bestimmung von Kalium* löst H. Flaschka[1] den mit *Natriumtetraphenyloborat* erhaltenen Niederschlag in Aceton und *titriert mit einer Lösung von Überchlorsäure in wasserfreiem Eisessig gegen Kristallviolett als Indicator*. 2—8,5 mg K können auf etwa 1% genau bestimmt werden. — *Ausführung*. Zu 50 ml der neutralen Probelösung gibt man 0,5 ml konz. Salzsäure und unter Rühren 10 ml der Fällungslösung, welche durch Lösen von 1,2 g Natriumtetraphenyloborat in 100 ml Wasser, Schütteln mit 0,5 g alkalifreiem Al_2O_3 und Filtrieren erhalten wurde. Nach 5 min filtriert man durch ein Porzellanfilterstäbchen, wäscht erst einige Male mit je 3 ml Waschflüssigkeit (1 ml Fällungslösung + 9 ml H_2O) und dann wenigstens 2 mal mit 1 ml Wasser. Den Niederschlag löst man nun in wasserfreiem Aceton (Aceton + 10% Essigsäureanhydrid), erhitzt zum Sieden, gibt einige Tr .Indicatorlösung (0,2%ige Lösung von Kristallviolett in obigem Aceton) hinzu und titriert die warme Lösung mit einer Lösung von Überchlorsäure in Eisessig (siehe unten) bis zum Umschlag von Violett nach Blau. — Zur Darstellung der Maßlösung mischt man 0,6 ml 70%ige Überchlorsäure mit 200 ml Eisessig und 3 ml Essigsäureanhydrid und stellt sie mit bekannten Mengen von Kaliumtetraphenyloborat oder gegen Kaliumhydrogenphthalat ein.

Eine papierchromatographische Methode zur Trennung von Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium wird von H. T. Gordon und C. A. Hewel[2] beschrieben. Da die Analyse mit 1 μl Lösung, die 0,1—10 μg der Ionen enthält, ausgeführt werden kann, eignet sich das Verfahren zur Untersuchung von *Blut kleiner Organismen*, wie Insekten. Die organische Substanz muß dabei nicht verascht werden. Mehrwertige Anionen, welche stören, werden mit Bleiacetat auf dem Papier ausgefällt. *Auch Ba, Sr, Ca, Mg und Be können getrennt werden.* — *Ausführung*. Auf Papier Whatman Nr. 4, welches mit einer Mischung aus Wasser, Pyridin und Eisessig (80 : 15 : 5) gewaschen und dann getrocknet wurde, bringt man 1 μl der 0,001—1 m Lösung. Die Flecken, die einen Durchmesser von etwa 5,5 mm haben sollen, läßt man eintrocknen und entwickelt dann 2 Std lang bei 30° C mit einer Mischung aus Isopropylalkohol—Pyridin—Eisessig—Wasser (8 : 8 : 1 : 4) im aufsteigenden Verfahren. — Zur Entfernung der störenden Anionen bringt man auf ein Whatman Nr. 4-Papier 2 Tropfen von je 2 μl einer 0,1 m Bleiacetatlösung so weit voneinander entfernt, daß sie sich etwas überschneiden, bringt an diese Stelle 1 μl der Probelösung und taucht dann das untere Ende des Papiers in dest. Wasser, welches in wenigen Minuten 60—70 mm hoch steigt. Die Endlinie der Wasserfront ist dann bei der an das Trocknen anschließenden chromatographischen Entwicklung

[1] Chemist-Analyst 44, 60—61 (1955). Univ. Graz.

[2] Analyt. Chemistry 27, 1471—1474 (1955). Univ. Berkeley, Calif. (USA).

die Ausgangslinie. — Um die Flecken sichtbar zu machen, läßt man 4 verschiedene Lösungen über das Papier fließen. Eine 0,1%ige Lösung von Oxin in Aceton liefert bei 360 mμ Fluorescenz mit Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Al, Y, In, Zr, Ga, Ag und Li, während Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Pb schwarz erscheinen. Die Fluorescenz wird verstärkt, wenn man das Papier über konz. Ammoniak hält. Eine Lösung von 145 mg Oxin und 360 mg 2-Aminoäthanol in 50 ml Aceton verhält sich ähnlich. Löst man 100 mg Bromkresolpurpur in 10 ml Äthanol, verdünnt mit Aceton auf 100 ml und färbt die Lösung mit 1—2 Tropfen Ammoniak in Rotgelb um, so kann man damit die Anionen und einwertigen Kationen sichtbar machen, nachdem man mit der oxinhaltigen Lösung die mehrwertigen Kationen maskiert hat. Tränkt man mit einer 1%igen alkoholischen Zink-Uranylacetatlösung, die 5% Eisessig enthält und erhitzt 2—5 min auf 120° C, so entstehen gelbe Flecken auf blauem Grund und zwar fluorescieren K und Rb leuchtend gelb, während Na und Li nur fahlgelb erscheinen. — Die Flecken können durch Messung ihrer Größe und Intensität auch quantitativ ausgewertet werden. G. Denk

Bei Versuchen über das *Mitfallen des Caesiums mit Kaliumpikrat* verwendeten I. M. Korenman, P. A. Ganičev und V. V. Gorškov[1] das radioaktive ^{134}Cs und untersuchten das gefällte Kaliumpikrat radiometrisch. Angewandt wurden 0,6 ml Lösung der Nitrate von 2000 μg K und 20 μg Cs (im Milliliter). Zu dieser Lösung wurden bei 16° C 0,4 ml 96%iger Äthylalkohol und 0,5 ml 6%ige alkoholische Lösung von Pikrinsäure zugegeben. Nach 1 min Umrühren wurde zentrifugiert und abpipettiert, sodann 3 mal mit je 1 ml sek.-Butylalkohol nachgewaschen. — Das Mitfallen von Cs ist durch Isomorphie bedingt; es steigt nicht mit der Dauer des Stehenlassens vor der Filtration an. Ein erst nachträgliches Zugeben des Caesiumnitrats ergibt nur ein geringes (2—3%iges) Mitfallen [Schutzkolloide (Stärke, Agar, Gelatine) senken die mitgefallene Cs-Menge nur um ein Geringes (1%)]. Bei gleichbleibender Kaliummenge und wechselndem Cs-Gehalt bleibt der Prozentsatz von mitfallendem Cs konstant (beim Verhältnis Cs : K = 1 : 100 sind es bis 40% Cs). Bei gleichbleibender Menge Cs und wechselnder Menge K bleibt die Menge des mitfallenden Cs praktisch die gleiche. Das mitgefallene Caesium beeinflußt die Genauigkeit der Kaliumbestimmung kaum, jedoch entstehen bei der Caesiumbestimmung erhebliche Verluste. A. v. Wilpert

Platimetalle. R. H. Atkinson, R. N. Rhoda und R. G. Lomell[2] dehnen das von R. H. Atkinson[3] für die *Palladiumbestimmung* in Pd-Ru-Legierungen angegebene Verfahren auf *binäre Legierungen des Palladiums mit Pt, Rh, Ir, Ag, Au, Cu, Sn, Mo, W und Ni* aus. 0,15 g der Legierung werden in einem Gemisch von 3 ml konz. Salzsäure, 3 ml Wasser und 0,6 ml konz. Salpetersäure im bedeckten Becher gelöst. Dann verdampft man bis fast zur Trockne, löst den Rückstand in 6 ml Salzsäure (1:1), spült mit 1 n Salzsäure in einen 100 ml-Meßkolben und füllt mit Wasser zur Marke auf. 10 ml der Lösung werden mit 5 ml konz. Salzsäure und 15 ml 20%iger $FeSO_4$-Lösung versetzt und mit 0,01 n KJ-Lösung wie früher angegeben titriert[2]. Bei Legierungen, die sich in einer Minimalmenge Königswasser leicht lösen, erübrigt sich das Eindampfen der Lösungen zur Trockne. — Für *Pd-Ag-Legierungen* ist eine Abänderung der Arbeitsweise notwendig: Um die Abscheidung von AgCl zu vermeiden, versetzt man die Lösung vor dem Verdünnen auf 100 ml mit soviel konz. Salzsäure (etwa 40 ml), daß die Flüssigkeit klar bleibt. Das Titrationsergebnis mit

[1] Ž. anal. Chim. **10**, 327—330 (1955) [Russisch]. Univ. Gorkij.

[2] Analyst (London) **80**, 838—839 (1955). Internat. Nickel Co., Inc., Bayonne, N. J. (USA).

[3] Analyst (London) **79**, 368 (1954); vgl. diese Z. **145**, 300 (1955).

KJ-Lösung entspricht dann der Summe Pd + Ag. Ein weiterer aliquoter Teil (10 ml) der Lösung wird mit einem geringen Überschuß Ammoniak (6 ml von der Dichte 0,9) gekocht, bis nur noch ein schwacher Geruch nach Ammoniak wahrnehmbar ist. Dann wird mit 20 ml destilliertem Wasser verdünnt und vor der Titration mit 0,01 n KJ-Lösung stark abgekühlt (mit Eis). Durch diese Titration wird der Silbergehalt ermittelt. Der Palladiumgehalt ergibt sich aus der Differenz. — Zum Vergleich wurden gewichtsanalytische Bestimmungen durchgeführt, die die Richtigkeit der maßanalytischen Ergebnisse bestätigen. K. MACHNER

Nach A. D. WESTLAND und F. E. BEAMISH[1] *können Osmium und Ruthenium* durch Destillation der mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd versetzten Lösung von einander getrennt werden. Osmium (VIII)-oxyd geht quantitativ in die Vorlage über, während Ruthenium in reduzierter Form im Destillationskolben zurückbleibt. Aus einem Gemisch mit anderen Metallen werden zunächst Os und Ru gemeinsam durch Destillation aus perchlorsaurer Lösung verflüchtigt. Die Endbestimmung von Osmium und Ruthenium erfolgt, wenn größere Mengen der Metalle vorliegen, gravimetrisch nach dem Thionalidverfahren[2]. Kleine Mengen werden colorimetrisch nach einer Modifikation des Thioharnstoffverfahrens[3] erfaßt. Bei der gravimetrischen Bestimmung von 1 bis 20 mg Os und Ru in den Destillaten betrugen die Fehler 0,01 bis 0,09 mg, bei der colorimetrischen Bestimmung von 100 bis 800 μg Os und Ru wurden 0 bis $\pm$ 10 μg Fehler festgestellt. — *Ausführung.* Zur Durchführung der Destillationen dient der früher beschriebene Apparat[4]. Für die gravimetrische Bestimmung kommen in den Tropfenfänger 100 ml Wasser, die drei Absorptionsgefäße werden mit 30, 10 und 10 ml 3%iger Wasserstoffperoxydlösung beschickt und im Eisbad gekühlt. Die Metallsalzlösung im Destillationskolben wird mit 60 ml 70—72%iger Perchlorsäure im langsamen Luftstrom (3 bis 6 Blasen/sec) zum Rauchen erhitzt und dann 30 min gekocht. Hierauf fügt man 15 ml Perchlorsäure zu dem Wasser im Tropfenfänger und kocht auch diese Lösung 25 min im Luftstrom. Die Lösungen in den Absorptionsgefäßen werden vereinigt und zur Vermeidung von Osmiumverlusten möglichst rasch in den gereinigten und gekühlten Destillationskolben übergeführt. Zum Nachspülen dient 5%ige Schwefelsäure. Um nun Os und Ru zu trennen, versetzt man die Lösung im Destillationskolben mit 40 ml 30%iger Wasserstoffperoxydlösung und 5 ml konz. Schwefelsäure, erhitzt 30 min im Luftstrom zum Sieden und kocht anschließend auch die Flüssigkeit im Tropfenfänger 25 min lang aus. Zur Absorption des Osmiums werden die 3 Vorlagen mit 30, 10 und 10 ml 48%iger Bromwasserstoffsäure beschickt und in Eis gekühlt. Wenn größere Metallmengen (mehr als 15 mg) vorliegen, muß eine neue Menge H_2O_2 während der Destillation zugegeben werden, um das Ruthenium in reduzierter Form zu erhalten. Bei Mangel an H_2O_2 besteht die Gefahr der Rückoxydation des Rutheniums, das dann mitdestilliert. — Aus der im Destillationskolben verbliebenen Lösung wird das Ruthenium nach Zugabe von 10 ml konz. Schwefelsäure und einem Überschuß an 10%iger $NaBrO_3$-Lösung destilliert. Als Absorptionsflüssigkeit dienen 35 ml eisgekühlter 3%iger, H_2O_2-Lösung, die mit 2 ml 42%iger Bromwasserstoffsäure angesäuert sind. — *Colorimetrische Bestimmung.*

[1] Analyt. Chemistry **26**, 739—741 (1954). Univ. Toronto, Ontario (Canada).

[2] ROGERS, W. J., F. E. BEAMISH und D. S. RUSSELL: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **12**, 561 (1940); I. HOFFMAN, u. Mitarb.: Analyt. Chemistry **25**, 1091 (1953); vgl. diese Z. **127**, 147 (1944); **145**, 302 (1955).

[3] AYRES, G. H., and F. YOUNG: Analyt. Chemistry **22**, 1277 (1950); W. J. ALLAN, and F. E. BEAMISH: Analyt. Chemistry **24**, 1608 (1952); vgl. diese Z. **133**, 451 (1951); **140**, 386 (1953).

[4] Vgl. diese Z. **140**, 386 (1953); Abb. 1.

Zur Aufstellung der Eichkurve für Osmium destilliert man gemessene Mengen der Standardlösung aus 20 ml Perchlorsäure, beschickt den Tropfenfänger mit 20 ml 1%iger $KMnO_4$-Lösung und die 3 Absorptionsgefäße mit 15, 5 und 5 ml einer 2%igen Lösung von Thioharnstoff in einem 1:1-Gemisch von Äthylalkohol und Salzsäure. Man kocht die Perchlorsäurelösung 5 min, erhitzt dann auch die $KMnO_4$-Lösung, setzt das Kochen beider Lösungen 10 min fort, unterbricht den Luftstrom, erwärmt die Absorptionsgefäße 15 min lang im Wasserbad von 85° C, vereinigt die Lösungen, füllt sie mit dem Äthanol-Salzsäuregemisch im 50 ml-Kolben zur Marke auf, filtriert und mißt die Absorption im Filtrat gegen das Äthanol-Salzsäuregemisch als Vergleichslösung. Ähnlich wird die Eichkurve für Ruthenium gewonnen. A. Kurtenacker

Eine papierchromatographische Methode zur Trennung und quantitativen Bestimmung von Platin, Palladium, Rhodium und Iridium nebeneinander beschreiben N. F. Kember und R. A. Wells[1]. Ruthenium und Osmium werden als flüchtige Oxyde vorher entfernt. Zur Trennung von Rhodium, Palladium und Platin verwendet man das Lösungsmittelgemisch Isobutylmethylketon (Hexon)—Pentanol —konz. Salzsäure (60 : 10 : 30). Ist Iridium anwesend, so bleibt es in reduzierter Form beim Rhodium. Die R_f-Werte steigen in der Reihenfolge Rhodium, Palladium, Platin. Muß die Analyse neben sehr viel Legierungsbestandteilen an unedleren Metallen durchgeführt werden, dann verwendet man als Lösungsmittelgemisch mit 3n Salzsäure gesättigtes Butanol. Zur Trennung von Iridium und Rhodium wird dem letztgenannten Lösungsmittelgemisch noch Wasserstoffperoxyd zugegeben. In diesem Falle ist der R_f-Wert des Iridiums größer als der von Rhodium. Nach der papierchromatographischen Auftrennung der Edelmetalle extrahiert man die wie üblich entwickelten Flecken und bestimmt Platin und Rhodium colorimetrisch mit Zinn(II)-chlorid. Palladium wird photometrisch mit Thioglykolsäure und p-Nitrosodimethylanilin bestimmt, während für die Iridiumbestimmung die von W. B. Pollard[2] angegebene Mikrotitrationsmethode mit Hydrochinon und 3,3′-Dichlorbenzidin als Indicator verwendet wird. — Es gelingt auf die angegebene Weise, in Legierungen, die nur 0,1% des zu bestimmenden Edelmetalls enthalten, eine Bestimmung auf ± 10% und besser auszuführen. K. Brodersen

---

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs und seiner Radioaktivität. F. M. Sinex, J. Plazin, D. Clareus, W. Bernstein, D. D. van Slyke und R. Chase[3] beschreiben verschiedene Verbesserungen der im *Brookhaven-Laboratory* üblichen ^{14}C-Bestimmungsmethode[4,5,6]. Bei Ersatz des bisher verwendeten Methanzusatzes zum Zählgas durch ein Gemisch von 90% Ar + 10% Methan (sogenanntes „P-10“)[7]

[1] Analyst (London) **80**, 735—751 (1955). Chem. Res. Lab., Teddington, Middles.

[2] Trans. Instn. Mining metallurg. Engr. **1948**, No. 497, 9.

[3] J. biol. Chemistry **213**, 673—680 (1955). Brookhaven, Nation. Lab., Upton, N. Y. (USA).

[4] van Slyke, D. D., R. Steele and J. Plazin: J. biol. Chemistry **192**, 769 (1951); vgl. diese Z. **137**, 198 (1952/53).

[5] Bernstein, W., and R. Ballentine: Rev. Sci. Instruments **21**, 158 (1950).

[6] Katcoff, S.: Physic. Rev. **87**, 886 (1952).

[7] Lieferfirma: Matheson Comp., Inc., East Rutherford, N. J. (USA).

läßt sich die Zählspannung von rund 3800 auf 2000—2100 V reduzieren. Ein Schaltdiagramm für einen zur ^{14}C-Bestimmung besonders geeigneten Zählrohrverstärker wird angegeben. Gemessene Zählrohrcharakteristiken zeigen, daß der Wirkungsgrad mit P-10/CO_2-Gemisch oberhalb von ungefähr 100 Torr CO_2-Partialdruck rapide absinkt. Für 100 ml-Zählrohre bedeutet dies, daß die zu untersuchende C-Menge kleiner als 6 mg gehalten werden muß. Verbesserte Verfahren zur Darstellung CO_2-freier Alkalilösung und der Verbrennungsmischung nach D. D. VAN SLYKE und J. FOLCH[1] werden mitgeteilt. Wegen Einzelheiten möge im Original nachgelesen werden. F. WEIGEL

Einen empfindlichen Mikronachweis von Kohlenstoff in organischen und anorganischen Verbindungen mittels Aufschlußes mit metallischem Magnesium beschreibt M. JUREČEK[2]. Die Probe (1—2 mg) wird mit Magnesiumpulver im zugeschmolzenen Röhrchen aufgeschlossen[3], das Reaktionsprodukt mit verdünnter Salzsäure im inerten Gasstrom zerlegt und der gebildete Acetylenkohlenwasserstoff (Allylen) durch ein mit ILOSVAY'schem Reagens [Kupfer(I)-salzlösung] befeuchtetes Filtrierpapier nachgewiesen. Es entsteht ein rötlicher bzw. gelber Fleck. Diese Farbreaktion wird durch flüchtige Siliciumverbindungen, die aus dem durch Reduktion der Kieselsäure entstandenem Magnesiumsilicid stammen, beeinträchtigt. Aus schwefel-, arsen- oder phosphorhaltigen Substanzen entstehender Schwefel-, Arsen- bzw. Phosphorwasserstoff machen den Kohlenstoffnachweis unmöglich. Alle diese störenden Gase können aber in einem Absorptionsröhrchen an mit Quecksilberchloridlösung getränktem Bimsstein restlos zurückgehalten werden. K. MACHNER

Zur Handhabung von radioaktivem Bariumcarbonat, das bei der Verbrennung auf nassem Wege erhalten wird, beschreiben R. B. DUFF und A. H. KNIGHT[4] eine einfache Apparatur (s. Abb. 1). Die 5 mg Kohlenstoff enthaltende Probe kommt in

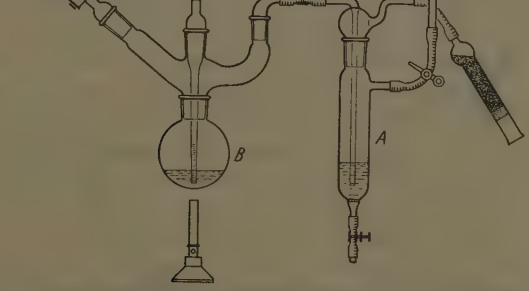

Abb. 1. Apparat zur Handhabung von radioaktivem Bariumcarbonat nach DUFF und KNIGHT

[1] J. biol. Chemistry **136**, 509 (1940); vgl. auch P. S. FARRINGTON, C. NIEMANN and E. H. SWIFT: Analyt. Chemistry **21**, 1423 (1949); vgl. diese Z. **132**, 147 (1951).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 1088—1089. T. H. Chem., Pardubice (ČSR).

[3] Vgl. M. JUREČEK, u. J. JENÍK: Chem. Listy 48, 1771 (1954); vgl. diese Z. **148**, 289 (1955/56).

[4] Chem. and Ind. **1955**, 1469. Inst. f. Soil Res. Craigiebuckler, Aberdeen.

den 50 ml-Kolben *B*, in welchem sie bei 160° C mit dem VAN SLYKE-FOLCH-Reagens ohne Jodat[1] in N_2-Atmosphäre verbrannt wird. Das entwickelte Kohlendioxyd wird in dem Rohr *A* in gesättigter $Ba(OH)_2$-Lösung, die 2% $BaCl_2$ enthält, absorbiert. Die Lösung wird durch den Trichter mit Sinterglasfilter *Fl* in *A* eingeführt. Nach der Verbrennung saugt man die Lösung unter dem Sinterglasfilter in *A* ab, wäscht das Bariumcarbonat mit CO_2-freiem Wasser, dann mit Alkohol, trocknet im Vakuum und überträgt in üblicher Weise auf eine Zählplatte. Versuche mit AgCN ergaben 93% des vorhandenen Kohlenstoffs. SO_3 oder Schwefelsäuredämpfe gelangen nicht nach *A*. Der Leerwert von 1,0 –1,3 mg $BaCO_3$ kann verkleinert werden, wenn man Staub, Fett und dergleichen sorgfältig fernhält.

H. KURTENACKER

Zur Kohlenstoff- und Wasserstoff-Mikrobestimmung in organischen Substanzen, die Phosphor enthalten, nach der von A. FRIEDRICH[2] beschriebenen Methode verwenden R. BELCHER, J. E. FILDES und A. J. NUTTEN[3] *Wolframtrioxyd* als zusätzliches Oxydationsmittel. Versuche mit Cerdioxyd, Mangandioxyd, Zinndioxyd, Silberchromat, Kaliumdichromat, Vanadinpentoxyd, Kaliumpersulfat, Chromtrioxd und frisch gefälltem Kupfer(II)-Oxyd zeigten nicht so gute Ergebnisse. Die zu verbrennende Substanz wird im Schiffchen mit der 5—8fachen Gewichtsmenge an geglühtem Wolframtrioxyd bedeckt. Zur sicheren Absorption der während der Verbrennung entweichenden Phosphoroxyde befindet sich außerdem je ein mit Wolframtrioxyd gefülltes Porzellanschiffchen vor dem Platinkontakt und am Ende des Verbrennungsrohres. Die Verff. beschreiben im Original eine modifizierte Apparatur nach FRIEDRICH, die allgemein anwendbar ist.

K. BRODERSEN

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Organische Tüpfelanalyse. F. FEIGL[4] zeigt an einigen Beispielen, daß bekannte Reaktionen der organischen präparativen Chemie bei geeigneter Anwendung die Grundlage neuer, zum Teil spezifischer Nachweise organischer Verbindungen oder funktioneller Gruppen bilden können. — 1. Zum *Nachweis von Phenolen* eignet sich die Überführung in die o-Nitrosophenole, die charakteristische Chelate mit dreiwertigem Kobalt bilden. Verwendet man $Na_3Co(NO_2)_6$ als Reagens, so erfolgen Nitrosierung und Chelatbildung in einer Operation. — Auf diese Art sind nachweisbar *1 µg 1-Naphthol, 20 µg Sulfosalicylsäure, 5 µg Ellagsäure, 0,5 µg Morin, 5 µg Chromotropsäure, 5 µg 1,4-Naphtholsulfonsäure* und *0,5 µg Resorcin*. Außerdem geben positive Reaktion *2-Naphthol, Pyrogallol, Hydrochinon, Brenzcatechindisulfonsäure, o- und p-Oxydiphenyl, Adrenalin, Gallussäure, Tropäolin O, Arbutin, Eugenol, 2,4-Dioxybenzaldehyd* usw. Dagegen reagieren nicht Salicylsäure, ferner o- (m-, p-) Oxybenzaldehyd. Primäre Amine müssen vor Ausführung der Reaktion entfernt werden (z. B. durch Extraktion mit Äther aus alkalischer Lösung). — *Arbeitsvorschrift.* In einem Mikroreagensglas versetzt man 1 Tropfen Probelösung oder ein Kriställchen der Substanz mit 1 Tropfen 5%iger, frisch bereiteter Natriumkobalt(III)-nitritlösung und 1 Tropfen Eisessig. Dann erhitzt man die Probe ebenso wie einen Blindversuch, bis sich dieser violett färbt. Gelbfärbung oder ein brauner Niederschlag, dieser in Chloroform löslich, zeigen positive Reaktion an. — 2. *Acylderivate, aromatische Amine, Arylurethane und Monoarylharnstoffe:* Man behandelt

[1] EVANS, E. A., and J. L. HUSTON: Analyt. Chemistry **24**, 1482 (1952).
[2] Mikrochemie **9**, 27 (1931); **10**, 329 (1932); vgl. diese Z. **89**, 61, 63 (1932).
[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 431—436 (1955). Univ. Birmingham (Engl.).
[4] Analyt. Chemistry **27**, 1315—1318 (1955). Minist. Agricult., Rio de Janeiro (Bras.).

1 Tr. Probelösung im Mikroreagensglas mit 1 Tr. 10%iger $NaNO_2$-Lösung und 1 Tr. Salzsäure (1:1). Nach 30—60 sec fügt man 1 Tr. 10 n Natronlauge hinzu, ferner eine Messerspitze festen Harnstoff und schüttelt. Beim nachfolgenden Erwärmen mit einer 0,1%igen alkoholischen 1-Naphthollösung erscheint eine rote oder orange Färbung je nach der Konzentration der Probe. Die Reaktion ist auch auf der Tüpfelplatte durchführbar. Nachweisbar sind: *0,5 µg Acetanilid, 0,5 µg Acetylphenetidin, 1 µg p-Acetylaminophenol, 5 µg 3-Ureido-Isonicotinsäure, 0,1 µg Monophenylharnstoff, 3 µg Phenylurethan, 1 µg Acetylarsanilsäure und 1 µg Acetylsulfathiazol.* — 3. *Sulfonsäuren* setzen sich in Form ihrer Kaliumsalze mit Natriumformiat um nach der Gleichung $RSO_3K + HCOONa = RCOONa + KHSO_3$. Das Sulfit kann dann wie üblich identifiziert werden. Nachweisbar sind noch *2,5 µg Naphtholsulfonsäuren oder Naphtholdisulfonsäuren, 1 µg Dioxynaphthalindisulfonsäure (1, 8, 3, 6), 5 µg Dioxynaphthalinsulfosäure (2, 3, 6), 2,5 µg Naphthylaminsulfonsäuren, 1 µg Naphthylamindisulfonsäure (2, 3, 6), 1 µg Sulfanilsäure, 0,25 µg Taurin.* Außerdem geben *H-Säure, Sulfosalicylsäure, Kongorot, Tartrazin, Sulfapyridin, Sulfamethazin, Sulfonal und Trional* positive Reaktion.— *Arbeitsweise.* Man verdampft ein Teilchen der Probe mit einer alkalischen Na-Formiatlösung (5 g HCOONa + 6 g NaOH in 100 ml Wasser) im üblichen Apparat zu Prüfungen im hängenden Tropfen[1] zur Trockne und erhitzt dann bis zum Grauwerden des Niederschlags (Dauer 30 bis 60 sec). Nach dem Abkühlen säuert man mit Schwefelsäure an. Am Stopfen befindet sich 1 Tr. Eisen(III)-Cyanoferrat(III)-lösung, deren Blaufärbung (Berliner Blau) die Anwesenheit von SO_2 bzw. Sulfit im Reaktionsgemisch anzeigt. — 4. *Organisch gebundenes Jod.* Man setzt das gebundene Jod durch elementares Brom in Freiheit und weist es mit „Thyodene"-Indicator nach. *0,05 µg Methyljodid, 0,1 µg Jodoform, 0,05 µg 7-Jodo-8-Oxychinolin-5-sulfonsäure, 0,5 µg Erythrosin, 0,5 µg Dijodtyrosin, 1 µg 4-Jodmandelsäure, Jodacetanilid und p-Jodanilid* geben positive Reaktion. Gestört wird die Reaktion durch Stoffe, die in saurer Lösung aus KJ-Lösung Jod freimachen. — *Arbeitsweise.* Im Mikroreagensglas versetzt man 1 Tr. oder ein Kriställchen der Probe mit 1 Tr. einer gesättigten Lösung von Brom in 5%iger KBr-Lösung, erwärmt und kühlt dann ab. Man entfernt das Brom durch Sulfosalicylsäure, schüttelt zur Entfernung etwaiger Bromdämpfe und versetzt mit 1 Tr. einer 5%igen KJ-Lösung, die 5% Thyodene-Indicator enthält. Auftreten einer Blaufärbung zeigt Jod an. H. Kurtenacker

Vanadin-8-oxychinolat als Reagens. A. J. Blair und D. A. Pantony[2] benutzen $(C_9H_6ON)_2\,VO \cdot OH$ als *Nachweisreagens für Säuren, Alkohole, Thiole und Amine.* Das Reagens löst sich in einigen Chlorkohlenwasserstoffen mit schwarzblauer Farbe. Bei Anwesenheit der obenerwähnten Verbindungen treten Farbänderungen auf, die zum qualitativen und unter Umständen zum halbquantitativen Nachweis der Verbindungen benutzt werden können. — *Vanadin-8-oxychinolat* wird gewonnen, indem man heiße, mit Ammoniumacetat auf p_H 3—6 gepufferte Lösung von Ammoniumvanadat mit einer 2%igen Lösung von 8-Oxychinolin in 5%iger Essigsäure fällt, den schwarzen Niederschlag filtriert, mit heißem Wasser wäscht und bei 120° C trocknet. — *Ausführung.* Zu 1—2 ml einer Lösung von 18—19 mg Vanadin-8-oxychinolat in 250 ml trockenem Tetrachloräthan werden 2—3 Tr. oder ungefähr 0,1 g der zu untersuchenden Substanz gegeben. Wenn innerhalb 10—15 min keine Farbänderung auftritt, wird erwärmt und die Lösung nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur geprüft. Bei Anwesenheit von Säuren geht die Farbe von Schwarz in Blau über. Alkohole verändern die Farbe von Schwarz über Purpur nach Rot, Thiole über Grün zu Gelb und Amine zu Grün oder Gelb. Voraussetzung bei

[1] Feigl, F.: Spot Tests, 4. Aufl., Bd. 2, S. 135, 284, 299. Elsevier, New York 1954.
[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 1—7 (1955). Roy. School of Mines, London.

den Reaktionen ist es, daß die zu untersuchenden Verbindungen in Chlorkohlenwasserstoffen löslich sind. H.-F. KURANDT

Neuzeitliche Verbrennungsöfen für die organische Elementaranalyse beschreibt W. ZIMMERMANN[1] an Hand von 10 Abb. Neben dem ursprünglichen PREGLschen Ofen werden verschiedene Ausführungen automatischer Mikro- und Halbmikroverbrennungsöfen gezeigt. Schließlich wird auf den vom Verf. gemeinsam mit G. RIEDEL konstruierten elektroautomatischen Mikro- und Halbmikroverbrennungsofen hingewiesen, bei dem die sonst vom beweglichen Brenner bestrichene Heizstrecke als ein diese Strecke umfassender Röhrenofen ausgebildet ist. Um seine allmähliche Erwärmung vom Rohrende an in Richtung zum Langbrenner zu erreichen ist der Röhrenofen in mehrere Heizabschnitte aufgeteilt, die nacheinander durch einen automatischen Schaltvorgang angeheizt werden. Der Schaltrhythmus, die Einschaltdauer und die von den einzelnen Ofenabschnitten zu erreichenden Temperaturen können vor und während der Verbrennung für jede Analysensubstanz individuell abgestimmt werden. Der Ofen ist für die Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffbestimmung geeignet. A. KURTENACKER

Aliphatische Amine. L. EKLADIUS und H. K. KING[2] berichten von einer Bestimmungsmethode für niedrige aliphatische Amine. *Chlor-2,4-dinitrobenzol* (DNCB) reagiert mit niedrigen aliphatischen Aminen unter Bildung von N-Alkyldinitroaniliden, Stoffen von intensiv gelber Farbe mit einem Absorptionsmaximum bei 358 mμ. — *Ausführung.* Die Untersuchungslösung wird alkalisch gemacht und mittels einer Wasserdampfdestillation in einer Mikro-Kjeldahl-Apparatur nach R. MARKHAM[3] destilliert. Man fängt das Destillat in einigen Millilitern Propanol auf, füllt mit Propanol auf 10 ml auf und gibt 5 ml DNCB-Lösung (0,1%ig in Propanol, im Dunkeln aufbewahrt) zu. Das Reaktionsgemisch bleibt 15 min in einem verschlossenen Reagensglas in der Kälte stehen. Danach wird es für die Dauer von 30 min auf 85° C und anschließend für die gleiche Zeit auf 100° C erhitzt. Eine Vergleichslösung und eine Serie von Standardlösungen werden auf dieselbe Weise hergestellt. Probe und Standardlösungen werden mit einem Spektralphotometer gegen die Vergleichslösung bei 358 mμ oder 450 mμ gemessen. Normalerweise können 50—200 μg Aminostickstoff bestimmt werden. Alle untersuchten Amine, einschließlich n-Butyl-, Isoamyl- und Phenyläthylamin geben identische Farbintensitäten. Ammoniak gibt selbst bei großem Überschuß keine Farbe. H.-F. KURANDT

Alkylimidbestimmung. *In Fortsetzung ihrer Untersuchungen über mögliche Fehlerquellen der Alkylimidbestimmung*[4] besprechen F. FRANZEN, K. EYSELL und H. SCHALL[5] den *Einfluß der Temperatur.* In Modell- und Substanzversuchen wiesen sie eine mit der Temperatur steigende thermische Zersetzung von Methyl- und Äthyljodid nach. Die Zersetzung beginnt bei etwa 300° C und nimmt bei weiterer Temperaturerhöhung für Äthyljodid rascher als für Methyljodid zu. Bei Mikro-Alkylimidbestimmungen muß daher eine Temperatur über 300° C vermieden werden. Berücksichtigt man dies, so ergeben sich sehr gute Resultate, wie an verschiedenen Verbindungen, wie *Codein, Cotarnin, Cocain, Narcotin, Atropin, Theobromin, Kreatin, Kreatinin, Novocain* gezeigt wird. Im Falle *quaternärer Ammonium-*

[1] Chem. Techn. **7**, 595—598 (1955). Berlin.

[2] Biochemic. J. **61** (Proc.), IV (1955). Univ. Liverpool (England).

[3] Biochemic. J. **36**, 790 (1942); siehe auch V. KLINGMÜLLER, diese Z. **131**, 17, 20 (1950).

[4] Siehe FRANZEN, F., u. Mitarb., Mikrochem. **39**, 277 (1952); Mikrochim. Acta **1953**, 44; **1954**, 708, 712; vgl. diese Z. **139**, 224 (1953); **146**, 42 (1955); **149**, 320 (1956).

[5] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 712—718. T. H. Aachen und Univ. Köln.

verbindungen liefern Temperaturen unterhalb 300° C wegen unvollständiger Spaltung nicht quantitative Ergebnisse. Kölbcheninnen- und Heizbadtemperaturen müssen bei allen Bestimmungen gleich sein. H. Freytag

Weitere Fehler können nach F. Franzen und H. Pauli[1] durch die *Apparatur* verursacht werden. Hier liegt eine Fehlerursache vor allem in dem zu langen aufsteigenden Siederohr in den üblichen Geräten von Pregl und Friedrich. Die

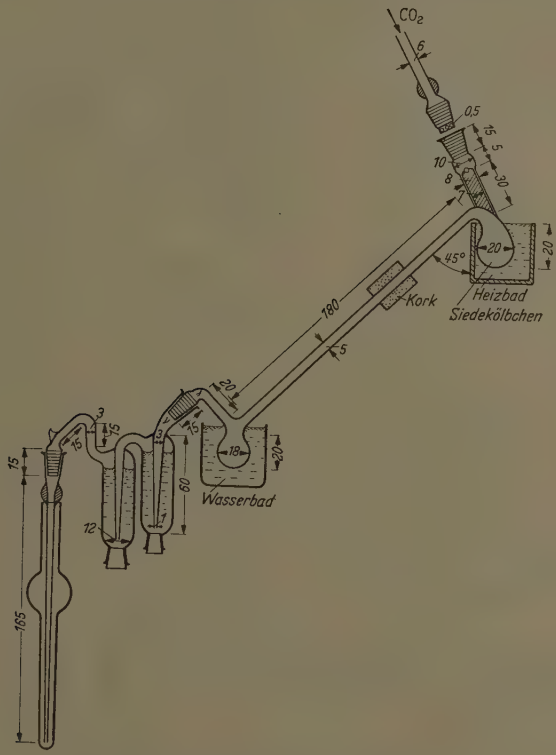

Abb. 1. Gerät zur Alkylimidbestimmung nach Franzen u. Pauli

freigemachten Alkyljodide können durch die lange Verweildauer in diesem Rohr thermisch zersetzt werden, wobei die dort gleichzeitig vorhandene Jodwasserstoffsäure diese Tendenz begünstigt. Dadurch finden kleine Minusfehler im Analysenergebnis ihre Erklärung. Die Verff. geben ein neues Gerät an, das diesen Nachteil vermeidet. Gleichzeitig ist das Innenvolumen verringert. Dadurch wird die Analysendauer verkürzt. In das Siedekölbchen (Abb. 1) führt ein seitliches Ansatzrohr zum Einbringen der Substanz bzw. zum Einleiten von Kohlendioxyd. Unter

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 845—850. T. H. Aachen u. Univ. Köln.

Vermeidung eines aufsteigenden Schenkels geht vom Siedekölbchen ein nach unten geneigtes Destillationsrohr ab, in dem sich die abdestillierte Jodwasserstoffsäure kondensiert, um anschließend in das Aufnahmegefäß zu fließen. Dessen Größe ist so bemessen, daß es nach beendeter Abdestillation der Säure gefüllt ist. Dadurch wird ein toter Raum vermieden. Es folgt eine Waschvorrichtung in der von S. Edlbacher[1] empfohlenen Anordnung. Es schließen sich Einleitungsrohr und Vorlage an.

Die Alkylimidapparatur nach A. Friedrich[2] hat auch A. A. Sirotenko[3] *abgeändert*, um den Weg des abdestillierenden Alkyljodids zu verkürzen sowie um den Zusatz frischer Säure und die Zurückführung der kondensierten Säure zu vereinfachen. Die abgeänderte Alkylimidapparatur zeigt Abb. 2. Neu gegenüber der Apparatur von A. Friedrich sind das Reaktionsgefäß *A*, das Vorratsgefäß für die Jodwasserstoffsäure *B* und der Kühler *C*, während Waschflasche und Absorptionsgefäß *D* unverändert bleiben. Das Reaktionsgefäß *A* hat ein Fassungsvermögen von etwa 5 ml, sein Hals ist 6 cm lang. Das Vorratsgefäß *B* enthält 0,5 ml frische Jodwasserstoffsäure und dient als Auffanggefäß für die kondensierte Säure. Es ist mit Kühler und Reaktionsgefäß durch zwei Normalschliffe verbunden und soll 3—3,5 ml groß sein. Der innere Durchmesser der Schliffe muß mindestens 4 mm betragen, außerdem sollen die Enden der Schliffe abgeschrägt sein. Anderenfalls kann ein Tropfen den freien Durchgang der Dämpfe verhindern. Durch die hierbei entstehende Druckdifferenz kann Flüssigkeit vom Absorber in das Waschgefäß zurückgesaugt werden. Im Kühler *C* kondensieren sich die Jodwasserstoffsäuredämpfe, während die Alkyljodidgase weiter durch die Waschflasche in das Absorptionsgefäß gelangen. Die Ausführung der Bestimmung geschieht im Prinzip genau wie bei Friedrich, nur daß die Jodwasserstoffsäure nicht zurückgesaugt wird, sondern durch Öffnen des Hahnes unterhalb des Vorratsgefäßes in das Reaktionsgefäß zurückgeführt wird. H.-F. Kurandt

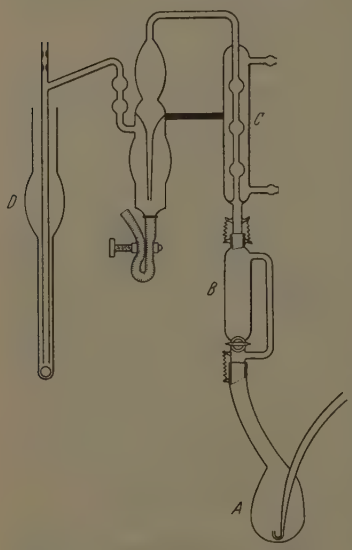

Abb. 2. Abgeänderte Alkylimidapparatur nach Sirotenko

Äthylenimin und primäre Amine bestimmen D. H. Rosenblatt, P. Hlinka und J. Epstein[4] durch eine Farbreaktion mit 1,2-Naphthochinon-4-sulfonat. Verdünnte wäßrige Lösungen von Äthylenimin oder von n-Butylamin reagieren mit 1.2-Naphthochinon-4-sulfonat unter Bildung eines roten Farbstoffs, der mit Chloroform extrahiert werden kann. Aminoäthanol bildet gleichfalls einen rotgelben

[1] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **101**, 278 (1918).
[2] Mikrochem. **7**, 195 (1929); vgl. diese Z. **100**, 434 (1935).
[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 1—4. Columbia Univ., New York (USA).
[4] Analyt. Chemistry **27**, 1290—1293 (1955). Chem. Corps Med. Labs., Army Chemical Center, Md. (USA).

Farbstoff, der jedoch nicht mit Chloroform, sondern mit Isoamylalkohol extrahiert wird. — *Durchführung. Äthylenimin.* 50 ml einer wäßrigen Äthyleniminlösung werden mit 10 ml täglich frisch bereitetem Chinonreagens (0,138 g Kalium-1,2-Naphthochinon-4-sulfonat in 100 ml dest. Wasser gelöst) und 1 ml 0,05 m Phosphatpufferlösung (p_H 11,7) in einem 125 ml-Erlenmeyer-Schliffkolben gemischt. Nach 1 min werden 10 ml Chloroform hinzugefügt. Gleichzeitig wird ein Magnetrührer, dessen Oberfläche aus Teflon besteht, in den Kolben gebracht und anschließend der Kolben verschlossen. Nach 5minutigem Rühren und erfolgter Phasentrennung wird die Chloroformschicht abpipettiert und in die Küvetten gebracht. Als Vergleichslösung wird reines Chloroform verwendet. Die Messung erfolgt bei 420 mμ (Beckman DU-Spektralphotometer). Die gefundene Menge Äthylenimin wird einer Eichkurve entnommen. — *n-Butylamin.* Die Arbeitsvorschrift ist wie die des Äthylenimins mit dem Unterschied, daß statt einer Minute 20 min gewartet und die Absorption bei 450 mμ gemessen wird. — Bei *Aminoäthanol* ist die Arbeitsvorschrift wie beim n-Butylamin. Es werden lediglich statt 10 ml Chloroform 15 ml Isoamylalkohol hinzugegeben. — Die Empfindlichkeit beträgt für Äthylenimin rund 0,5, wenn als Empfindlichkeit der Quotient der Extinktion zur Konzentration des Stoffes in ppm. bezeichnet wird. Die entsprechenden Zahlen sind für n-Butylamin 0,19, für Äthanolamin 0,05. H.-F. Kurandt

Über die papierchromatographische Trennung von n-Alkylsulfaten (AS), n-Alkylpyridinium (AP)- und n-Alkyl-trimethylammonium (AT)-halogeniden berichten H. Holness und W. R. Stone[1]. AS entwickelt man bei 30° C aufsteigend auf Whatman Nr. 1-Papier mit 15%igem wäßrigen Alkohol für n-Octyl-bis-n-Dodecylsulfat und mit 40%igem Äthanol für die höheren Glieder von n-Tetradecylsulfat aufwärts. Zur Erkennung der Flecken von anionischem Material wird nach dem Trocknen der Chromatogramme im Warmluftstrom mit wäßriger Pinacryptolgelblösung besprüht, wobei im UV-Licht die anionischen Substanzen glänzend orange auf blaßgelbem Grunde fluorescieren. Die kationischen Stoffe AP und AT lassen sich nach dem gleichen Verfahren unter Verwendung von 30%igem Äthanol, dem 5% konzentrierte Salzsäure zugesetzt wurde, trennen. Durch Besprühen der lufttrockenen Papiere mit wäßriger Rhodamin BS-Lösung und Einwirkung von Ammoniakdämpfen erhält man unter der UV-Lampe zinnoberrote Flecken auf weißem Grunde. Verff. stellen die Veröffentlichung der ausführlichen Methodik in Aussicht. K. Söllner

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Literatur. Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker: *Vom Wasser, ein Jahrbuch für Wasserchemie und Wasserreinigungstechnik.* XX. Band 1953. 336 Seiten mit 133 Abbildungen, 49 Tabellen und 1 Ausschlagtafel. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1954. Preis Halbl. 24,80 DM.

Von den im vorliegenden Bande enthaltenden Abhandlungen über Fortschritte auf dem Gebiet der Wasserchemie sei besonders auf die den analytischen Chemiker interessierenden Beiträge aufmerksam gemacht. F. Tödt und H.-G. Todt geben eine ausführliche Darstellung *des elektrochemischen Bestimmungsverfahrens des Sauerstoffgehaltes von Oberflächengewässern* (S. 72—126). Die theoretischen Grund-

[1] Nature (London) **176**, 604 (1955). S.-W. Essex Techn. College, Walthamstow, London.

lagen des Verfahrens und die verschiedenen Einflüsse auf die beobachteten Stromstärken werden dargelegt, außerdem wird die Abhängigkeit der Sauerstoffanzeige vom Salzgehalt des Wassers und von der Elektrodengröße untersucht. Der Hauptteil der Abhandlung ist den Schwierigkeiten gewidmet, die durch Abscheidung von Calciumcarbonat auf den Meßelektroden hervorgerufen werden. Es wird eine Kompromißlösung durch Verwendung einer Goldelektrode vorgeschlagen. Im letzten Abschnitt der Abhandlung sind technische Ausführungsformen des Sauerstofflotes beschrieben und abgebildet. — R. Czensny berichtet in dem Beitrag *Untersuchung und Beurteilung von See- und Teichschlamm* über einfache Analysenverfahren, die ohne großen Aufwand an Geräten und Chemikalien Serienuntersuchungen durchzuführen gestatten. — In dem Bericht von G. Gad und M. Manthey, *Neue Erkenntnisse in der Wasser- und Abwasserchlorung und über die Bestimmung des freien Chlors* wird auf die günstigen Ergebnisse der Bestimmungsverfahren mit den neuen Chlorreagentien „Chlorindicator I" und „Chlorindicator II" hingewiesen. — Von weiteren Beiträgen seien genannt W. Schmitz, *Die Anwendung optischer Meßmethoden zur Erforschung der Binnengewässer;* O. Hettche, *Registriergerät zur Bestimmung von grenzflächenaktiven Stoffen in Trink- und Brauchwasser;* J. Holluta und H. Armbruster, *Zur Entsäuerung durch Magnofiltration*; H. Stach, *Chemische Struktur und Einsatzmöglichkeiten der Ionenaustauscher aus Braun- und Steinkohle*; H. Corte, *Der Stand der Vollentsalzung und Entkieslung mit Ionenaustauschern.* A. Kurtenacker

Atmosphärische Luft. Eine verbesserte Vorschrift zur *colorimetrischen Bestimmung von Kohlenoxyd* in der Luft mit Palladium(II)-chlorid geben Th. H. Allen und W. S. Root[1]. Das Gasgemisch, welches 0,01 bis fast 100% CO enthalten kann, wird 2 Std lang mit einer $PdCl_2$-Lösung bekannten Gehalts in Berührung gebracht und das nicht reduzierte $PdCl_2$ nach Zugabe von Kaliumjodid colorimetrisch gemessen. 99,6% des angewandten CO werden mit einer Standardabweichung von 2,21% wiedergefunden. Der CO-Gehalt von Flüssigkeiten, z. B. Blut, kann nach dem gleichen Verfahren bestimmt werden. — *Ausführung.* Die Reagenslösung stellt man dar aus 125—130 mg $PdCl_2$, 100 ml Wasser und 1 ml Salzsäure (1 + 9) und verdünnt im Meßkolben auf 250 ml. 1,00 ml davon und 1 Tropfen einer 10%igen Aluminiumsulfatlösung bringt man in den Reaktionszylinder, evakuiert mit der Wasserstrahlpumpe, liest den Druck ab, saugt das Gasgemisch an und liest wieder Druck und Temperatur ab. Nach 2 Std (20—24° C) filtriert man das Gemisch aus $PdCl_2$ und Pd, verdünnt die Lösung im 50 ml-Meßkolben auf etwa 30 ml, gibt 3 ml 12%ige Kaliumjodidlösung auf das Filter, wäscht mit 2—3 ml Wasser, gibt 7 ml KJ-Lösung zur Lösung und füllt zur Marke auf. Die Messung führt man in einer 1 cm Pyrexglasküvette bei 490 mμ gegen dest. Wasser als Vergleichslösung aus. Verff. verwendeten ein Beckman DU-Spektrophotometer. Das Volumen des Kohlenoxyds erhält man aus der Formel $[Q - (Q \cdot D_t/D_s)]$. 0,1261, wobei Q die angewandte Menge $PdCl_2$ in Milligramm, D_t die Extinktion der Probe und D_s die mittlere Extinktion von 3 Vergleichsproben sind. 0,1261 ml CO (unter Normalbedingungen) sind äquivalent 1,00 mg $PdCl_2$. G. Denk

Für die Bestimmung oxydierender Verunreinigungen in der Atmosphäre empfiehlt G. W. Todd[2] eine Modifikation der *Eisen(II)-thiocyanatmethode.* Bei den oxydierend wirkenden Stoffen handelt es sich vornehmlich um gasförmige Reaktionsprodukte von ungesättigten Kohlenwasserstoffen (Hexen) mit Ozon, die in dem Becken von Los Angeles landwirtschaftliche Schäden verursachen sollen. Das Eisen(II)-

[1] J. biol. Chemistry **216**, 309—317 (1955). Columbia Univ., New York.

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1490—1492 (1955). Univ. of Calif., Riverside, Calif. (USA).

thiocyanatreagens zeigt die Reaktionsprodukte von Ozon und Hexen schon in sehr kleinen Konzentrationen an, während es gegenüber Ozon selbst verhältnismäßig unempfindlich ist. Positive Reaktion gibt auch Stickstoffdioxyd, während N_2O, Ameisensäure, Formaldehyd, Valeriansäure, Isovaleraldehyd nicht stören. Das Reagens wird hergestellt, indem man in einer Lösung von 0,5 g NH_4SCN und 1,0 ml 6 n Schwefelsäure in 100 ml Wasser 0,1 g Mohrsches Salz löst und weitere 100 ml Wasser zufügt. Das täglich frisch zu bereitende Reagens gibt niedrige Blindwerte. Beim Stehen auftretende Färbung kann auch durch Behandeln mit Aktivkohle entfernt werden. Die durch die Oxydationsmittel verursachte Rotfärbung besitzt ein Absorptionsmaximum bei 460 mμ. Verf. führte die Messungen mit dem Fisher-Elektrophotometer bei 425 mμ aus. Die Eichkurve kann gewonnen werden durch Zugabe bekannter Mengen Fe^{3+}-Ion oder H_2O_2 zu dem Reagens. — Im Original sind die Ergebnisse von Luftuntersuchungen graphisch dargestellt. A. Kurtenacker

Zur Bestimmung von 0—3% Trichloräthylen in Luft beschreibt R. E. Jahn[1] eine interferometrische Methode. Die Eichung des Rayleigh-Interferometers mit Luft /Trichloräthylengemischen nach der statischen, der dynamischen, der direkten chemisch-analytischen und der Methode von F. A. Patty[2] ergab Übereinstimmung auf $\pm$ 1%. Man erhielt den Wert von $2{,}65 \cdot 10^{-3}$% Trichloräthylen je Skalenteil bei 25° C und 760 mm Hg. Die Bestimmung des Trichloräthylengehaltes des Gemisches mit Luft gelingt mit einer Genauigkeit von $\pm$ 2% und besser. K. Brodersen

Wasser, Abwasser. T. J. Chow und T. G. Thompson[3] bestimmen *Calcium in Meerwasser und Meeresorganismen* flammenphotometrisch. Als Gerät wird ein Beckman DU-Spektralphotometer mit Elektronenvervielfacher und Flammenzusatzgerät Nr. 9220 benutzt. Als Flamme dient eine Knallgasflamme. Die Emission der Calciumlinie bei 422,7 mμ wird zur Bestimmung herangezogen. Der Flammenuntergrund wird bei 418 mμ gemessen und wie üblich in Abzug gebracht. Der Untergrund bei 418 mμ ist gleich dem bei 422,7 mμ. Er wird durch die Änderung der Ca-Konzentration nicht beeinflußt. Die Spaltbreite beträgt 0,01 mm. Da die im Meerwasser sonst noch vorkommenden Stoffe die direkte Calciumbestimmung sehr stark verfälschen, wird mit einem inneren Standard gearbeitet. — *Ausführung.* 20 ml des zu analysierenden *Meerwassers* werden auf 1 l verdünnt. Hiervon werden 6 Portionen zu 5 ml abgenommen. Zu der einen werden 5 ml Wasser zugegeben, zu den anderen je 5 ml Standardcalciumchloridlösung von verschiedenen Konzentrationen. Die Intensität des emittierten Lichtes der 6 Lösungen wird gegen die Calciumkonzentrationen graphisch aufgetragen. Man bekommt eine Gerade, aus der sich der Calciumgehalt der zu untersuchenden Lösung berechnen läßt. Bei der Untersuchung von *Meeresorganismen* wird das getrocknete Material (0,5—1,0 g) eingewogen und auf 500° C erhitzt, um organische Bestandteile zu zerstören. Nach dem Kühlen versetzt man den Rückstand mit 10 ml Wasser und fügt 12 n Salzsäure tropfenweise hinzu, bis sich alles gelöst hat. Diese Lösung wird dann auf 1 l verdünnt und wie oben weiterbehandelt. H.-F. Kurandt

Zur Bestimmung von Zink in Mengen vvn 0,1—10 mg Zn/l in Beizereispülwässern beschreibt M. Knetsch[4] eine Mikroausführung des bekannten Titrationsverfahrens mit Kaliumcyanoferrat(II)-lösung unter Verwendung von Ammoniummolybdatlösung als Tüpfelindicator. — *Durchführung.* Man dampft 200 ml des klaren

[1] Analyst (London) **80**, 700—704 (1955). British Oxygen Co. Ltd., London S. W. 19 (England).

[2] J. ind. Hyg. Toxicol. **21**, 469 (1939).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 910—913 (1955). Univ. Seattle, Wash. (USA).

[4] Gesundheits-Ing. **76**, 211—212 (1955). Bundesgesundheitsamt, Berlin-Dahlem.

Beizespülwassers mit 4 ml konz. Schwefelsäure bis zum Auftreten von Schwefelsäurenebeln ein. In dem mit Wasser auf 150 ml verdünnten Rückstand scheidet man Kupfer elektrolytisch ab, dampft das Elektrolysat bis zum Verschwinden der Schwefelsäurenebel ein, nimmt den trockenen Rückstand in 3 ml 25%iger Salzsäure und 100 ml Wasser auf, fällt Eisen mit Ammoniak, engt das Filtrat mit den Waschwässern auf 10 ml ein und titriert nach Zugabe von 1 ml 25%iger Salzsäure in der Siedehitze unter ständigem Schütteln mit einer Cyanoferratlösung, die 4,4 g $K_4[Fe(CN)_6]$ im Liter enthält. Die 1%ige Ammoniummolybdatlösung wird mit einem zugespitzten Glasstab in Tröpfchen von etwa 3 mm ∅ auf eine weiße Porzellanplatte aufgetupft. Man tüpfelt bis Braunfärbung deutlich erkennbar ist. Vom Gesamtverbrauch an Maßflüssigkeit sind 0,03 ml abzuziehen. 1 ml der Titerlösung entspricht dann 1 mg Zn. Die Fehler betragen im angegebenen Bereich 0,1—2,0 mg Zn höchstens 0,03 mg Zn. Ammoniumsalze, sowie Salze der Alkalien und Erdalkalien stören nicht.

G. Gad und H. Schlichting[1] stellen bei vergleichenden Untersuchungen einiger bekannter Methoden zur *Bestimmung von Cyanwasserstoff in Wasser und Abwasser* fest, daß die übliche colorimetrische Methode (Umsetzung zu Rhodanid und Messung als Eisen(III)-rhodanid) viel zu niedrige Resultate liefert. Die maßanalytischen Verfahren nach Liebig und Volhard sind für CN^--Mengen über 1 mg CN brauchbar, bei kleineren Mengen versagt zunächst das Volhard-Verfahren und unterhalb 0,3 mg CN auch das Verfahren von Liebig. Es gelang den Verff. aber, dieses Verfahren etwa 10 mal empfindlicher zu gestalten, indem sie das Silberreagens *Dimethylaminobenzylidenrhodanin als Indicator* für die Endreaktion anwandten. Bei einer Cyanidmenge von 0,03 mg CN ergeben sich auf diese Art noch fehlerfreie, sehr gut reproduzierbare Werte. Sulfit-Ion stört die Bestimmung nicht, Phenole sind erst bei höherer Konzentration schädlich. — *Ausführung.* 1. *Einfache Cyanide.* Man versetzt 100—500 ml der NaOH-alkalisch gemachten Abwasserprobe tropfenweise mit einem Überschuß an 10%iger $CdSO_4$-Lösung, wobei S^{2-}-Ion als CdS und komplexe Cyanoferrate als in Weinsäure unlösliche Cadmiumsalze ausfallen. Darauf säuert man ohne zu filtrieren mit Weinsäure an (Lackmus) und destilliert. Die Vorlage enthält 10 ml doppelt dest. Wasser und 0,5 ml 10%iger Natronlauge. Man destilliert 25—50 ml über, wobei man darauf achtet, daß die Vorlage phenolphthaleinalkalisch bleibt. Andernfalls muß man Natronlauge zusetzen. — 2. Zur *Bestimmung von Gesamtcyan (einschl. komplexer Cyanide)* säuert man 100—500 ml Probe mit 50%iger Schwefelsäure an und destilliert wie unter 1. angegeben. In der Vorlage fällt man etwa anwesendes Sulfid mit Cadmiumsulfat und destilliert nochmals aus weinsaurer Lösung wie angegeben. — Zur Titration versetzt man die nach 1. oder 2. erhaltene alkalische Vorlage mit 0,5 ml einer Lösung von 30 mg Dimethylaminobenzylidenrhodanin in 100 ml Aceton (im Dunkeln 2 Wochen haltbar) und titriert aus einer Mikrobürette von Gelb auf Rötlich. Bei kleinsten Cyangehalten ist der Vergleich der Färbung mit Blindproben zu empfehlen. — 1 ml 0,01 n $AgNO_3$-Lösung entspricht 0,52 mg CN^-. H. Kurtenacker

Eine colorimetrische Bestimmungsmethode des in Wasser gelösten Sauerstoffs mit Indigocarmin geben L. S. Buchoff, N. M. Ingber und J. H. Brady[2] an. Die neue Methode gestattet die Bestimmung von nur 0—25 μg O_2 im Liter mit einer Genauigkeit von $\pm$ 2 μg/l. Man vergleicht die Färbung der Lösung mit dem Auge oder einem Spektrometer mit Standardlösungen. Die neue Methode,

[1] Gesundheits-Ing. **76**, 373—374 (1955). Bundesgesundheitsamt, Berlin-Dahlem.

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1401—1404 (1955). U. S. N. Engng. Exper. Stat., Annapolis, Md. (USA).

die vorwiegend zur *Untersuchung des Speisewassers für Hochdruckkessel* empfohlen wird, ist empfindlicher und genauer als die WINKLERsche Methode. — Störend wirken besonders Fe^{2+}- und SO_3^{2-}-Ionen, ebenso größere Mengen anderer Metall-Ionen. Man entfernt sie am besten mit Hilfe von Ionenaustauschern, die vorher luftfrei zu machen sind. *Die Reagenslösung* stellt man her durch Mischen von 8 ml Indigocarminlösung (0,018 g Indigocarmin und 0,2 g Glucose in 5 ml Wasser lösen, 75 ml Glycerin zugeben) und 2 ml 37,5%iger Kalilauge. — Das *Untersuchungsgefäß* ist ein NESSLER-Rohr (2,54 cm ⌀, 19 cm Höhe), das in einem Überlaufgefäß von 7,6 cm ⌀ und 23 cm Höhe steht. Im oberen Teil des NESSLER-Rohres ist ein Röhrchen von genau 0,8 ml Fassungsvermögen befestigt, das mit Reagenslösung gefüllt und mit einer gut sitzenden Glasperle verschlossen wird. Man läßt nun durch ein 2 cm über dem Boden endendes Glasrohr die Wasserprobe 10 min lang mit einer Geschwindigkeit von 200—1500 ml/min durchströmen, entfernt das Glasrohr, verschließt das Untersuchungsgefäß und schüttelt um. Dabei öffnet sich das Röhrchen, welches nur durch die Glasperle verschlossen war, und die Untersuchungsflüssigkeit vermischt sich mit der Reagenslösung. Man vergleicht die entstandene Farbe mit Hilfe einer Tageslicht- oder Fluorescenzlampe mit Standardfärbungen, die bestimmten Sauerstoffgehalten (5—170 μg/l) entsprechen. Die Standardfärbungen werden durch Mischen von roten, gelben und blauen [Co(II)-, Fe(III)-, Cu(II)]-Lösungen erhalten, deren Zusammensetzung im Original angegeben ist. — Beim Arbeiten mit dem Spektrophotometer mißt man bei 555 mμ. Die Eichkurve ist im Bereich von 5—25 μg O_2/l eine Gerade. K. BRODERSEN

F. E. ARMSTRONG, R. J. HEEMSTRA und G. W. KINCHELOE[1] haben ein tragbares Gerät beschrieben, mit dem die *amperometrische quantitative Bestimmung von in Salzsole gelöstem Sauerstoff auf Ölfeldern* an Ort und Stelle relativ schnell ausgeführt werden kann. Das Gerät enthält einige Verbesserungen gegenüber dem von G. A. MARSH[2]. In der in Abb. 1 wiedergegebenen Zelle, die durch eine Glasfritte mit einer Kalomelelektrode verbunden ist (3,5 cm² Hg-Oberfläche), wird an der mit 600 U/min rotierenden blanken Platinelektrode der abgebildeten und betriebssicheren Form (0,08mm Durchmesser, 3mm lang) gegen die in der Abzweigung befindliche zweite Elektrode bei —0,70 V amperometriert. Die Einstellung dieser Spannung erfolgt an einem Kompensationskreis mit Galvanometer, das außerdem auch zur Einstellung der Temperaturkorrektur mit der Thermistor-Brücke Verwendung findet. Das

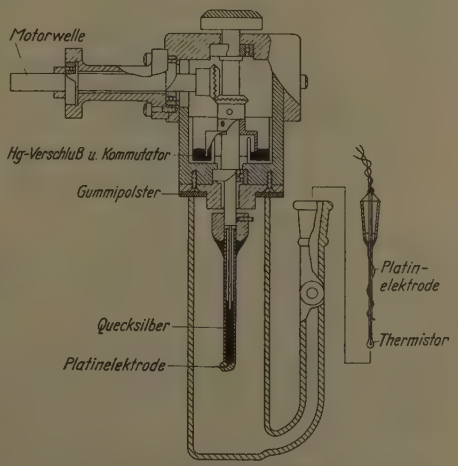

Abb. 1. Rotierende Elektrode nach ARMSTRONG u. Mitarb.

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1296—1300 (1955). Bureau of Mines, Bartlesville, Okla.

[2] MARSH, G. A.: Analyt. Chemistry **23**, 1427 (1951); vgl. diese Z. **136**, 307 (1952).

Gerät wird mit 5%iger NaCl-Lösung geeicht, die jeweils 150 min mit Stickstoff durchlüftet wird, so daß der Sauerstoffgehalt dann bei $2 \cdot 10^{-5}$% liegt. Analysiert wird durch Anlegen der Spannung während 15—20 sec bei durch die Zelle hindurchströmender Sole und Ablesen des Diffusionsstroms nach frühestens 15 sec. Ein auf Eichungen aufgebautes Nomogramm ermöglicht die direkte Ablesung des Sauerstoffgehalts bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Temperatur. Bei sorgfältiger Messung ist ein Gehalt von 10^{-4}% auf 5, und von $5 \cdot 10^{-4}$% auf 2,7% genau analysierbar. Die Abweichung gegenüber der WINKLER-Methode liegt bei 10^{-5}%.
K. CRUSE

A. I. BRODSKIJ, S. G. DEMIDENKO, L. L. STRIŽAK und V. R. LEČECHLEB[1] geben eine Mikromethode zur *Bestimmung des ^{18}O-Gehaltes des Sauerstoffes im Wasser* an. Sie nutzen hierbei die Tatsache aus, daß sich bei höheren Temperaturen ein ^{18}O-Austausch mit CO_2 einstellt. Nach Abfüllen des Gasgemisches kann dann im Massenspektrographen der ^{18}O-Gehalt des behandelten CO_2 bestimmt werden. Es wird eine Formel zur Umrechnung angegeben und die so erhaltenen Werte werden mit anderen auf densitometrischem Wege gewonnenen verglichen. Die erforderliche Menge H_2O beträgt 20 mg, die Dauer der Analyse beläuft sich auf 40—50 min, als Genauigkeit wird 1—2% angegeben. H.-F. KURANDT

Ein Apparat zur Bestimmung von gelöstem Sulfid und Eisen in Flußwasser wird von A. B. WHEATLAND und G. F. LOWDEN[2] beschrieben. Die Wasserprobe wird in die Flasche *A* (Abb. 2) eingefüllt und dann unter Stickstoff-Druck (5 cm Wasser-

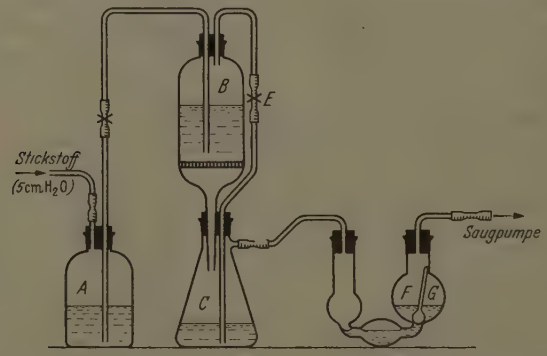

Abb. 2. Apparat zur Bestimmung von Sulfid und Eisen nach WHEATLAND u. LOWDEN

säule) in das mit Glasfritte (Porosität 4) versehene Gefäß *B* gedrückt. Die Saugflasche enthält 20 ml 2 n Salzsäure. Der entbundene Schwefelwasserstoff wird in dem Peligotrohr *F* in 50 ml 0,6%iger Zinkacetatlösung absorbiert. Nachdem die Wasserprobe vollständig filtriert ist, öffnet man den Quetschhahn *E*, leitet noch 1 Std lang Stickstoff durch *C* und bestimmt schließlich den Sulfidschwefel in *F* nach bekannten Verfahren. Die Fe-Bestimmung kann in einem aliquoten Anteil der Lösung in *C* erfolgen. Die Glaskugel *G* in *F* dient als Rückschlagventil, um bei Unterbrechung des Gasstromes das Zurücksteigen von Flüssigkeit zu verhindern.
A. KURTENACKER

[1] Ž. anal. Chim. **10**, 256—261 (1955) [Russisch]. Inst. physik. Chem., Kiew.
[2] Chem. and Ind. **1955**, 1469—1470. Water Pollution Res. Lab. Stevenage, Herts.

Zur raschen flammenphotometrischen Bestimmung des Chloridgehaltes von Seewasser benutzt M. HONMA[1] die bei 437 mμ vom Bandenkopf der D-Bande des CuCl emittierte Strahlung, die aus mit Kupfer(II)-nitrat versetzten Seewasserproben in einer Knallgasflamme angeregt wird. Im gleichen Spektralgebiet liegen die intensiven CH- und C_2-Bandensysteme und die CuO- und CuH-Banden. Deshalb ist die Verwendung kohlenstoffhaltiger Brenngase ausgeschlossen, aber auch bei Verwendung der Knallgasflamme liegt unter der ohnehin nicht sehr intensiven CuCl-Strahlung ein relativ hoher Untergrund, so daß das Verfahren auf mittlere Konzentrationen (0,02—0,5 Mol Cl/l) beschränkt bleibt und bei weitem nicht die Empfindlichkeit anderer flammenphotometrischer Bestimmungen (z. B. Na, K, Ca) erreicht. Ein etwas günstigeres Verhältnis von Signal zu Untergrund erreicht man durch Verminderung des Wasserstoffdruckes, d. h. durch Verminderung der Flammenenergie. Dabei nehmen die CuO-Strahlung wegen ihrer höheren Anregungsenergie (Dissoziationsenergie für CuO = 4,5 eV, für CuH = 2,89 eV, für CuCl = 3,0 eV) und die CuH-Strahlung wegen der geringeren H_2-Konzentration in der Flamme ab. Auch die Intensität der CuCl-Strahlung hängt stark vom H_2-Druck ab; dieser muß deshalb sorgfältig konstant gehalten werden. Der Verfasser benutzt einen H_2-Überdruck von 25,4 mm WS (= 0,00254 at) und einen O_2-Druck von 13 psi (= 0,915 at). Weiterhin hängen die Meßwerte von den Molverhältnissen Cu : Cl und NO_3^- : Cl ab; sie werden konstant für Molverhältnisse = 1. Von erheblichem Einfluß ist die Sulfatkonzentration. Mit steigenden Sulfatgehalten nimmt die CuCl-Intensität rasch ab. Die in Meerwasser üblichen Kationen sind von untergeordneter Bedeutung, zumal ihre Untergrundstrahlung, besonders die des Na, vom Kupfer weitgehend unterdrückt wird. Zur Eichung des Verfahrens werden in einem 10 ml-Meßkolben 5 ml einer 1,26 m Kupfer(II)-nitratlösung mit 2,5 ml Standardchloridlösung und 2,5 ml eines als Matrix dienenden „synthetischen Seewassers" vermischt und flammenphotometriert. Die Matrixlösung entspricht in ihrem Salzgehalt dem natürlichen Seewasser, enthält aber an Stelle von Chloriden die entsprechenden Nitrate. Von den zu analysierenden Seewasserproben werden in entsprechender Weise 2,5 ml mit 5 ml Kupfer(II)-nitratlösung versetzt, mit dest. Wasser auf 10 ml verdünnt und photometriert. Die Standardabweichung ist mit 1,3% angegeben. In analoger Weise können auch andere Chloridlösungen analysiert werden. Bromide und Jodide werden mit erfaßt. Der Verf. benutzte ein Beckman-Spektralphotometer DU mit Flammenzusatz Modell 9290.

F. ROSENDAHL

Der Nachweis und die Bestimmung von flüchtigen chlorphenolbildenden Phenolen in Wasser hat bei der Beurteilung von Brauchwässern aber auch von Trinkwasser Bedeutung, da bei der Chlorung Chlorphenole von widerlichem „Apothekengeschmack" entstehen können. E. BOHM[2] gibt Arbeitsvorschriften für den geschmacklichen (und geruchlichen) Nachweis von Phenolen in Wasser nach der Chlorung, sowie für die Bestimmung von Phenol mit diazotiertem p-Nitranilin. — A. *Vorarbeiten.* 1. Man *konserviert* die nicht sofort zu untersuchenden Wasserproben durch Zugabe von 4 g festem NaOH/l. 2. *Anreicherung der Phenole durch Destillation.* Aus 250 ml der alkalischen (s. o.) Wasserprobe destilliert man 130 ml ab und verwirft das Destillat. Zum gekühlten Destillationsrückstand fügt man 0,5 ml konz. Schwefelsäure, bringt mit 4 n Schwefelsäure auf etwa p_H 6 und versetzt mit 1 ml gesättigter Natriumacetatlösung. Die nun abdestillierten weiteren 100 ml enthalten

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1656—1659 (1955). U.S. Naval Radiological Defense Lab. San Francisco, Calif. (USA).

[2] Mitteilungsbl. d. G. D. Ch.-Fachgr. Lebensmittelchem. **1956**, 25—30; Untersuchungsamt, Hanau (Deutschland).

die ganzen Phenole und dienen zu deren Bestimmung. — B. *Nachweis und Bestimmung.* 1. *Nachweis durch Chlorieren.* Man versetzt 100 ml Trinkwasser mit 0,5 ml $CaCl_2$-Lösung (29 g $CaCl_2$ in Volumen von 250 ml Wasser) und 8—10 ml verdünntem Chlorwasser (0,04 mg Cl_2/ml), schüttelt und entfernt einen nach 5 min etwa noch vorhandenen Chlorüberschuß mit 1 ml 0,1 n Thiosulfatlösung. Die nun chlorfreie Lösung (Prüfung mit o-Tolidin) dient zur Geschmacks-, bzw. Geruchsprobe, wobei man mit Ansätzen von dest. Wasser oder Leitungswasser vergleicht, denen man 0,05 bzw. 0,1 mg Phenol/l zusetzt. Um Fehlbestimmungen auszuschalten, macht man auch einen Kontrollversuch mit dem zu prüfenden Wasser unter Zusatz von 0,05 oder 0,1 mg Phenol/l. Bei *hygienisch nicht einwandfreien Wässern* prüft man in der nach (A 2) abdestillierten und angereicherten Probe wie beschrieben. Hier sind durch die Anreicherung viel kleinere Phenolgehalte der Ursprungsprobe erfaßbar. — 2. *Bestimmung von Phenolen mittels p-Nitranilin.* Man versetzt 80 ml des Phenoldestillats (nach A 2) mit 5 ml m Sodalösung und vermischt mit der Diazolösung aus 10 ml p-Nitranilinlösung (0,125 g p-Nitranilin und 100 ml n Salzsäure auf 1 l) und 2 ml verdünnter, frisch bereiteter $NaNO_2$-Lösung (2 ml einer Lösung von 69 g $NaNO_2$/l l auf 100 ml verdünnt). Nach 2 min fügt man weitere 10 ml der Sodalösung hinzu und vergleicht die Farbe in Nessler-Röhrchen mit gleichartig hergestellten Vergleichsproben aus Phenol, dest. Wasser und dem Diazoreagens. — Mit der Geschmacksprobe (B 1) kann man 0,05 mg Phenol/l erkennen und Änderungen von 0,01 mg/l feststellen. Die Geruchsprobe ist etwas weniger empfindlich. Das p-Nitranilinverfahren gestattet bis zu 0,005 ml Phenole/l zu erfassen. H. Kurtenacker

Die Prüfung von oberflächenaktiven Baktericiden in Industriewässern wird von C. H. Bollenback und G. A. Cruickshank[1] mittels Aerobacter aerogenes als Testorganismus in einer Reihe von Petrischalen auf neutralisierendem Standardagar durchgeführt. 1 ml des zu prüfenden Mittels wird mit 8 ml Agar (0,5% Daxad 11 in Standard-Trypton-Glucoseextraktagar) gemischt und mit 1 ml Impfstoff versetzt, bei 37° C 48 Std bebrütet und dann die Kolonien ausgezählt. Wenn steril gearbeitet wird, gibt die Anzahl der überlebenden Kolonien im Vergleich zu einer Kontrolle ein Maß für die Wirksamkeit des zu prüfenden Mittels. Die Methode mit Petrischalen gibt, wie Vergleichsuntersuchungen zeigen, besser reproduzierbare Werte als die bisher übliche Methode mit Röhrchen. W. Grütz

Über die Röntgenfluorescenz-Spektralanalyse und ihre Bedeutung für die Metallkunde berichtet O. Werner[2]. Nach Erläuterung der Grundlagen des Verfahrens werden die Einrichtungen zur Erzeugung und Messung der Röntgenfluorescenzspektren an Hand zahlreicher Abbildungen beschrieben, wobei insbesondere auch auf die neuzeitlichen Spektrometer und Quantometer Rücksicht genommen wird. Zahlreiche Anwendungsbeispiele zeigen die Leistungsfähigkeit des Verfahrens in der qualitativen und quantitativen Analyse der Metalle und ihrer Legierungen sowie bei der Rückstandsanalyse. Die besondere Stärke der Röntgenfluorescenz-Spektralanalyse liegt in der quantitativen Bestimmung der Hauptlegierungsbestandteile, wodurch die lichtoptische Spektralanalyse in sehr willkommener Weise ergänzt wird. In gewissen Fällen können aber auch kleine Gehalte quantitativ erfaßt werden. Beispiele sind etwa die Bestimmung von 0,05 g/l Uran in Lösung, die Bestimmung von Blei und Brom in Treibstoffen u. dgl. mehr. H. Kurtenacker

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1355—1357 (1954). Nation. Aluminate Corp. Chicago, Ill. (USA).

[2] Arch. Eisenhüttenwesen **26**, 721—737 (1955). Bundesanstalt f. Materialprüfung, Berlin-Dahlem.

Die potentiometrische oder photometrische Schnellbestimmung von Mangan in Metallegierungen gründet H. SCHRÖDER[1, 2] auf die *Oxydation zu Mangan(III)* mit Perchlorsäure—Phosphorsäure. — 1. *Potentiometrische Bestimmung*[1]. Man löst 1 g Späne in 10—20 ml verdünnter Salpetersäure (1:1) und 10—20 ml 60%iger Perchlorsäure unter Zuagbe von 52 ml Phosphorsäure (D 1,7) und raucht auf dem Sandbad bis zum Aufhören der Blasenbildung auf der Phosphorsäure ab. Dann nimmt man heiß (70—90° C) mit 20—30 ml heißem Wasser auf und versetzt mit 60 ml ZIMMERMANN-REINHARDT-Lösung. Dabei auftretende Niederschläge von Erdalkalisulfaten oder Kieselsäure sind für die Analyse ohne Bedeutung. Die Titration erfolgt mit Eisen(II)-lösung potentiometrisch mit einer Indicatorelektrode aus Platin und der n-Kalomelelektrode als Bezugselektrode. Am bequemsten wird unter Gegenschaltung des Umschlagpotentials (+ 600 mV) gearbeitet. — Etwa vorhandenes Vanadin wird mittitriert. Zu seiner gesonderten Bestimmung oxydiert man die austitrierte Lösung mit Permanganat, zerstört dieses mit Nitrit, dessen Überschuß dann mit Harnstoff entfernt wird. Die Titration erfolgt nun wieder potentiometrisch mit Eisen(II)-lösung (Umschlagspotential + 500 mV). Chrom stört die Mn-Bestimmung nicht, da es nach dem Abrauchen der Lösung der Probe mit Perchlorsäure in der dreiwertigen Form vorhanden ist. 2. Die *photometrische Manganbestimmung*[2] erfolgt in der wie unter 1. gelösten Probe. Die Lösung wird wie angegeben weiterbehandelt, sie muß aber nicht so scharf abgeraucht werden wie bei der maßanaltyischen Bestimmung, da kleine Chromatreste nicht stören. Nach Zusatz der ZIMMERMANN-REINHARDT-Lösung wird auf 500 ml aufgefüllt und filtriert. In dem klaren Filtrat bestimmt man z. B. im LANGE-Colorimeter zunächst die Gesamtabsorption der Lösung bei 465 $m\mu$, reduziert dann mit etwa 100 mg Eisen(II)-ammoniumsulfat das Mn^{III} und erhält aus der Differenz der Absorptionen mit Hilfe einer Eichkurve den Mangangehalt. Zur Aufstellung der Eichkurve dient 0,1 n $KMnO_4$-Lösung, die zunächst mit Oxalsäure reduziert und dann wie oben weiterbehandelt wird. Die photometrische Methode eignet sich für Proben mit 0 bis etwa 5,5% Mn. Vanadium stört. — Beide Verfahren der Manganbestimmung wurden mit gutem Erfolg bei der Analyse von *Gußeisen, Stahl, Buntmetall-* und *Aluminiumlegierungen* verwendet. H. KURTENACKER

Für die Zinkbestimmung in Messing und ähnlichen Legierungen empfehlen CH. L. RULFS und L. J. KIRBY[3] die Quecksilber(II)-thiocyanatmethode, die bei zahlreichen Studentenanalysen genauere und besser reproduzierbare Werte gegeben habe als das Phosphatverfahren, das zudem die doppelte Zeit zur Durchführung erfordert. Die $Hg(SCN)_4^{2-}$-Methode wird durch Eisen nicht gestört. Kleine Mengen Fe, Ni, Mn bewirken, daß die Zinkniederschläge stark gefärbt ausfallen, ohne daß jedoch die Analysenergebnisse merkbar beeinflußt werden. Wenn die Gehalte der Probe an Co, Ni oder Cu 0,2, 0,7 bzw. 0,1% übersteigen, müssen die Metalle vor der Zn-Bestimmung entfernt werden. — *Zinkbestimmung in Messing.* Man löst 1 g Probe in konz. Salpetersäure und entfernt in bekannter Art Sn als SnO_2, Pb als $PbSO_4$ und Cu elektrolytisch. Die verbleibende Lösung, die 2—3 ml Schwefelsäure und 1 ml Salpetersäure in 100—150 ml enthalten soll, wird in einem 250 ml-Meßkolben mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. 50 ml dieser Lösung werden mit Wasser auf 75—100 ml verdünnt und mit dem Quecksilber(II)-thiocyanatreagens (31,5 g NH_4SCN + 27,1 g $HgCl_2$ im Liter) in geringem Überschuß versetzt. Nach 1stündigem Stehen bei Raumtemperatur filtriert man in einen Filtertiegel, wäscht mit 50—75 ml der 1:100 verdünnten, auf 5—10° C abgekühlten Reagenslösung,

[1] Metall 8, 542—543 (1954). Fritz-Werner A. G., Berlin-Marienfelde.
[2] Metall 9, 100—102 (1955).
[3] Analyt. Chemistry 27, 1498—1499 (1955). Univ. Ann Arbor, Mich. (USA).

trocknet 1 Std bei 105—110° C und wägt. Der Umrechnungsfaktor auf Zn beträgt 0,1312. — Für die *Halbmikroausführung der Zn-Bestimmung* versetzt man 6—8 ml der 2—10 mg Zn enthaltenden Lösung mit 1 Tr. 3 m Salzsäure und 4 ml Reagenslösung. Nach 1 Std Stehen wird filtriert, mit 6—8 ml Waschflüssigkeit gewaschen und wie angegeben weiter verfahren. Die Analysenfehler betragen etwa —0,1%. Bei der Halbmikrobestimmung stören Cu, Cd, Co, Ni, Mn, Bi, Hg^{I} und große Salzmengen. Cr^{III}, Cr^{VI}, Fe^{III}, As, Al, Mg, Cd und Alkalimetalle sind ohne Einfluß.

A. Kurtenacker

Kupfer in Nichteisenlegierungen. J. A. Dean[1] berichtet über eine flammenphotometrische Methode zur Bestimmung von Kupfer in Nichteisenlegierungen. Als Gerät wurde ein Beckman DU-Flammenspektralphotometer benutzt. Bei Verwendung einer Acetylen-Sauerstoffflamme und einer Spaltbreite von 0,03 mm werden die Kupferlinien 324,7 und 327,4 zur Bestimmung herangezogen. Die Kupferlinie 324,7 wird infolge ihrer größeren Intensität besonders bei kleinen Kupfermengen (unterhalb 100 ppm.) benutzt. Bei größeren Kupfermengen empfiehlt es sich, die Linie 327,4 auszuwerten, da die Eigenabsorption in diesem Bereich nicht so groß ist. Von den Elementen, die in Legierungen vorkommen, wirkt nur Nickel in größeren Mengen störend. Für einige Legierungen genügt es, die Intensität der Kupferlinie minus Intensität des Untergrundes zur Kupferbestimmung heranzuziehen. Andererseits können in den Legierungen Begleitstoffe sein, die die Emission der Kupferlinien und des Untergrundes in verschiedenem Maße beeinflussen. In diesem Falle wird vorgeschlagen, Silber als inneren Standard unter Verwendung der Silberlinie bei 328,0 mμ heranzuziehen. — Die Genauigkeit der Analyse bei einem Kupfergehalt unterhalb 5% beträgt etwa ± 3%. Die Dauer der Analyse überschreitet nicht einige Minuten, abgesehen von der Zeit, die zum Lösen der Legierung erforderlich ist.

H.-F. Kurandt

H. Pohl[2] empfiehlt zur *photometrischen Bestimmung von Kupfer (und Silber) in NE-Metallen und -Legierungen* (Blei, Zink, Duralumin, Elektron, Weißmetall usw.) ein Verfahren, bei welchem in Anlehnung an das Wismutbestimmungsverfahren in Blei[3] das Kupfer vom Hauptbestandteil der Legierung durch Zusatz einer kleinen Menge Natriumsulfidlösung getrennt wird. Mit dem Kupfer fallen Wismut, Silber und kleine Mengen Blei aus. Die Kupferbestimmung erfolgt in der Lösung des Niederschlages als Ammoniakkomplex nach R. Bauer und J. Eisen[4]. Die Analysenfehler betragen bei der Cu-Bestimmung 0,3—5% vom Sollwert. — *Ausführung. Für Gehalte von 0,2—2% Cu.* Man löst 1 g Späne in 5 ml Salpetersäure (D 1,4), 2 ml 50%iger Weinsäurelösung und 15 ml Wasser, verdünnt die Lösung mit Wasser auf 50 ml, kocht 1—2 min mit 0,5 g Harnstoff und bringt mit 10%iger Na_2CO_3-Lösung auf p_H 0,8—1,0. Dann fällt man bei 50—60° C mit 30 Tr. 15%iger Natriumsulfidlösung, filtriert, wäscht mit heißem Wasser, zerkocht das Filter mit dem Niederschlag im 100 ml-Meßkolben mit 20 ml Salpetersäure (D 1,4), verdünnt mit 5 ml Wasser, verkocht die Stickoxyde, fügt 20 ml 25%ige NH_4Cl-Lösung, 50 ml 25%ige NH_3-Lösung und 0,2 g Ammoniumcarbonat zu, füllt zur Marke auf und filtriert. Im klaren blauen Filtrat mißt man gegen einen Chemikalienblindansatz bei 623 mμ (Orangefilter). — *Für Gehalte von 0,02—0,2% Cu* löst man 10 g Probe in 20 ml Salpetersäure (D 1,4), 20 ml 50%iger Weinsäurelösung und 100 ml Wasser und verfährt weiter wie oben. — Bei Legierungen mit geringen Sb- und Sn-Gehalten

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1224—1229 (1955). Univ. Knoxville, Tenn. (USA).
[2] Metall **9**, 102—103 (1955). Bundesanst. f. Materialprüf., Berlin-Dahlem.
[3] Pohl, H.: Angew. Chem. **64**, 608 (1952); vgl. diese Z. **140**, 66 (1953).
[4] Angew. Chem. **52**, 459 (1939); vgl. diese Z. **123**, 215 (1942).

kann der Weinsäurezusatz unterbleiben. Aluminiumlegierungen löst man in Salzsäure und Wasserstoffperoxyd.

Das Anreicherungsverfahren als Sulfid eignet sich auch zur Mikrobestimmung von Kupfer und Silber nebeneinander (Cu als Diäthyldithiocarbaminat, Ag als Dithizonat), ferner zur Bestimmung kleiner Silbergehalte in Blei, wobei 50 g Einwaage wie oben verarbeitet werden und das Silber schließlich gravimetrisch bestimmt wird.

W. Nielsch[1] empfiehlt *für die Kupferbestimmung in Aluminiumlegierungen* das bereits früher beschriebene photometrische Verfahren mit Äthylendiamintetraessigsäure[2]. Von den in Aluminiumlegierungen vorhandenen Begleitmetallen stören kleine Mengen Eisen, Kobalt und Nickel nicht. Größere Mengen Nickel bewirken zu hohe Cu-Werte. Der Fehler kann durch Anbringen einer entsprechenden Korrektur ausgeschaltet werden. Mn, Zn, Al, Mg stören nicht. Um die Fällung von Aluminium bei der p_H-Einstellung zu verhindern, gibt man Weinsäure zu. — *Ausführung.* Man löst 5 g Legierung in 130 ml Salzsäure (1:1) unter Zusatz von $KClO_3$ in kleinen Anteilen, verkocht das Chlor und füllt in einem 250 ml-Meßkolben zur Marke auf. 10—50 ml Abnahme (je nach Cu-Gehalt) versetzt man mit 5 g Weinsäure und 100 ml 7,5%iger Komplexonlösung und bringt mit 15%iger Natronlauge auf p_H 5,5. Man füllt wieder in einem 250 ml-Meßkolben zur Marke auf und mißt je nach Cu-Gehalt in einer 1—5 cm-Küvette gegen Wasser bei 700 bis 750 mμ. Die Auswertung geschieht an Hand einer mit Elektrolytkupferlösung in Salpetersäure aufgestellten Eichkurve unter Berücksichtigung eines Blindwertes der Reagentien. Der Verf. führte die photometrischen Messungen mit dem Zeiss-Gerät Elko II hinter Filter S75E aus. H. Kurtenacker

Die flammenphotometrische Bestimmung von Eisen in NE-Legierungen wird durch viele Elemente gestört. Eine einwandfreie Bestimmung ist erst nach Abtrennung des Eisens möglich. Nach J. A. Dean und J. H. Lady[3] geschieht dies bequem durch Ausschütteln mit Acetylaceton aus 1 n saurer Lösung. Acetylaceton spielt dabei sowohl die Rolle des Komplexbildners, als auch die des Lösungsmittels. Vorteilhaft ist die eigene Brennbarkeit und die Fähigkeit (gegenüber wäßrigen Lösungen) die Emission der Eisenlinie 372 mμ, bei der die Bestimmungen durchgeführt werden, etwa 6fach zu verstärken. Zur Messung wird ein Beckman-DU-Spektralphotometer mit Flammenphotometerzusatz, Modell 9200, Acetylen-Sauerstoffbrenner und Multiplier verwendet. Die günstigste Spaltbreite beträgt 0,030 mm. Bei größerer Spaltbreite werden die Linien 372,0 und 373,7 mμ nicht mehr vollständig aufgelöst. Die optimalen Druckbedingungen, das bedeutet maximale Eisenemission bei gleichzeitig minimaler Untergrundstrahlung, wurden zu 4,5 lbs. (0,3 Atü) Acetylendruck und 10 lbs. (0,7 Atü) Sauerstoffdruck ermittelt. Außerdem wurde eine Untersuchung über die günstigste Empfindlichkeitseinstellung angestellt. — Eine *Standardeisenacetylacetonlösung* (1 mg Eisen/ml) wird aus 250 ml einer wäßrigen Eisen(III)-chloridlösung (1 mg Fe/ml; p_H 0,5) durch Extraktion mit jeweils 25 ml Acetylaceton hergestellt, bis die wäßrige Phase eisenfrei ist (erkennbar, da der Eisenkomplex tiefrot gefärbt ist). Mit Acetylaceton wird auf 250 ml verdünnt. Schwächere Standardlösungen werden durch entsprechendes Verdünnen mit Acetylaceton hergestellt. — *Arbeitsweise.* Probelösungen mit 5—35 mg Eisen werden mit Wasser auf 100 ml verdünnt. 10 ml der Lösung werden nach Einstellen des p_H-Wertes auf 0,5 –1,0 im Schütteltrichter 3 mal mit je 10 ml und 3 mal mit je 5 ml

[1] Aluminium **32**, 24—27 (1956). Seelze b. Hannover.

[2] Nielsch, W., u. G. Böltz: diese Z. **143**, 1 (1954).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 1533—1536 (1955). Univ. Knoxville, Tenn. (USA).

Acetylaceton jeweils 1 min geschüttelt. Man bringt die gesammelten Extrakte mit wassergesättigtem Acetylaceton auf 50 ml, mißt die Eisenemission bei 372 mμ und zieht davon die bei 371 mμ zu messende Untergrundstrahlung ab. Mit einer Reihe von Standardeisenacetylacetonlösungen stellt man eine Eichkurve auf. Die Standardabweichung beträgt ~ 3%. F. Rosendahl

Für die Bestimmung von Spuren Bor in Silicium und Germanium beschreibt C. L. Luke[1] ein Verfahren, bei welchem die Probe in wäßriger Natriumhydroxydlösung gelöst, der größte Teil an Natriumsilicat bzw. -germanat durch Ausfällung mit Methanol entfernt und Bor — nach Abtrennung als Methylborat — *photometrisch mit Curcumin*[2] bestimmt wird. 0,1—1 ppm. Bor können mit ausreichender Genauigkeit (etwa ± 10%) bestimmt werden. — *Arbeitsvorschrift. Bor in Silicium.* Man erwärmt 0,100 g der auf 150 mesh (= etwa DIN 60) zerkleinerten Probe in einer 100 ml-Platinschale mit 4 ml 5%iger Natriumhydroxydlösung (täglich frisch bereiten), verdampft nach beendeter Reaktion auf dem Wasserbad zur Trockne ein, spült die Wände mit 3—4 ml reinstem dest. Wasser (mit Kation-Anion-Austauschergemisch behandelt) ab und wiederholt diese Operation noch mehrmals. Bleiben bei der Lösung nur noch Spuren ungelöst zurück, so erwärmt man nach dem letzten Eindampfen mit 5 ml dest. Wasser, setzt 25 ml redest. Methanol zu und rührt, bis der Niederschlag coaguliert. Man filtriert unter Zurückhaltung des Niederschlages durch ein gut mit verd. heißer Salzsäure, dest. Wasser und Methanol gewaschenes Filter, welches in einem Polyäthylentrichter sitzt und vorher mit Methanol angefeuchtet wurde. Das Filtrat wird in einer 100 ml-Platinschale gesammelt und auf einem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Den Rückstand löst man mit 1 ml 5%iger Natronlauge und 4 ml dest. Wasser auf, setzt 25 ml Methanol zu und wiederholt die Filtration durch das gleiche Filter. Man wäscht einmal mit Methanol und dampft das 2. Filtrat getrennt zur Trockne ein. Jeder Rückstand wird nun mit 1 ml dest. Wasser befeuchtet und auf einem Dampfbad erhitzt. Unter Rühren gibt man 25 ml redest. Methanol und 1 ml Schwefelsäure (durch Erhitzen mit Methanol borfrei gemacht) zu, spült mit redest. Methanol in einen 100 ml-Quarzkolben über und destilliert wie bei der Herstellung der Eichkurve beschrieben. — Zum Blindversuch werden 3 ml 5%ige Natronlauge und 2 ml dest. Wasser wie oben behandelt. — *Bor in Germanium.* 0,100 g der ebenso wie bei Silicium vorbereiteten Probe wird in einer 100 ml-Platinschale mit 3 ml 5%iger Natronlauge auf einem Dampfbad erhitzt. Nun gibt man 5 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd (25 ml Perhydrol werden in einem Becherglas mit 5 g eines Kation-Anion-Austauschers [Amberlite MB-1] 2 min geschüttelt und sofort durch ein sauer gewaschenes Filter filtriert) in 0,5 ml-Portionen mit etwas dest. Wasser zu, wobei das Gesamtvolumen stets etwa 3 ml betragen soll. Nach vollständiger Lösung und erneutem Eindampfen wäscht man die Wände der Schale mit 10 ml dest. Wasser, erhitzt einige Minuten unter gelegentlichem Umschwenken, kühlt ab, setzt 25 ml redest. Methanol zu, filtriert wieder durch ein vorbehandeltes Filter und wäscht mit Methanol nach. Filtrat und Waschwasser werden in einer 100 ml-Platinschale eingedampft und zur Borbestimmung wie beschrieben weiter behandelt. — *Bor in Germaniumdioxyd.* 0,200 g der gepulverten Probe werden in einer 100 ml-Platinschale mit 3 ml 5%iger Natronlauge gelöst. Nach Zusatz von 7 ml dest. Wasser und 25 ml redest. Methanol wird filtriert, zur Trockne eingedampft, destilliert und Bor wie oben bestimmt[3]. —

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1150—1153 (1955). Bell Teleph. Labs., Murray Hill, N. J.

[2] Dible, W. T., E. Truog und K. C. Berger: Analyt. Chemistry **26**, 418 (1954); vgl. diese Z. **145**, 149 (1955).

[3] Frühere Arbeit Luke, C. L., und M. E. Campbell: Analyt. Chemistry **25**, 1588 (1953); vgl. diese Z. **144**, 159 (1955).

Herstellung der Eichkurve. Man pipettiert 0, 0,25, 0,50, 0,75 und 1 ml einer Standardborlösung (0,5 μg B/ml) in einen 100 ml-Destillationskolben aus Quarz, stellt das Gesamtvolumen mit dest. Wasser auf 1 ml ein und versetzt mit 1 ml Schwefelsäure, 25 ml redest. Methanol und 3—4 Kristallen Siliciumcarbid. Als Vorlage dient eine 100 ml-Platinschale, die mit 2 ml 5%iger Natronlauge und 8 ml redest. Methanol beschickt wird und die während der Destillation in heißem Wasser schwimmt. Die Heizplatte, auf der der Quarzkolben steht, wird auf 170° C erhitzt. Nach der Destillation verdampft man den Inhalt der Platinschale zur Trockne, gibt dann unter Kühlen 1,00 ml Salzsäure (1 + 1), 2,00 ml täglich frisch bereitete Curcumin-Oxalsäurelösung (0,0050 g krist. Curcumin + 0,500 g rekrist. Oxalsäure in 50,0 ml Äthanol gelöst) zu und läßt die Schale in 55 $\pm$ 1° C heißem Wasser unter Vermeidung direkten Sonnenlichtes schwimmen, bis die Flüssigkeit verdampft ist. Sind die letzten grauen Flecke vom orangegefärbten Rückstand verschwunden und läßt sich ein Geruch nach Salzsäure nicht mehr feststellen, so wird die Schale sofort vom Wasserbad genommen, mit 15,0 ml Äthanol versetzt und 1—2 min bewegt. Den Niederschlag läßt man einen Augenblick absitzen und dekantiert eine genügende Menge der Lösung in eine 5 cm-Küvette. Nach etwa 1 min wird gegen Äthanol als Bezugsflüssigkeit bei 540 mμ gemessen. H. Schmidt, Wiesbaden

Einen kritischen Überblick über die neueren Methoden zur Analyse von Titan und Titanlegierungen, wobei zunächst die Arbeitsverfahren und dann die Bestimmung der einzelnen Elemente besprochen werden, geben M. Codell, G. Norwitz und J. J. Mikula[1]. Zum Lösen wird meist Flußsäure oder ein Gemisch von Flußsäure mit Salpetersäure, Schwefelsäure oder Salzsäure verwendet, auch heiße 3—12 n Salzsäure, 3—18 n Schwefelsäure oder Tetrafluoroborsäure, ebenso Chlor oder Brom. Ferner kann durch eine Alkalicarbonatschmelze aufgeschlossen werden. Beim Lösen ist zu beachten, daß sich einige Bestandteile, wie TiF_4, PH_3, H_2S, verflüchtigen können. — Um Hydrolyse zu vermeiden, wird Ti meist durch Citrat komplex gebunden. Durch Komplexbildung mit Titan kann auch die Bestimmung einiger anderer Metalle, z. B. von Nb, Ta, W und Ca, gestört werden. — Die Abtrennung des Titans erfolgt häufig mit Kupferron und anschließender Extraktion mit Chloroform. Ebenso können die Chloridkomplexe von Mo und Fe mit Äther, die Dithiolkomplexe von Mo und W mit Amylacetat und der Rhodanidkomplex von Mo mit Butylacetat abgetrennt werden. Durch Fällen der Sulfide in saurer Lösung werden Cu, Sn, Mo und Ag abgeschieden, in alkalischer Citratlösung Fe, Co und Ni. Mit Natronlauge gelingt die Trennung von Cr, Mo, W und V. — B, S und N können abdestilliert werden, B kann außerdem durch Ionenaustausch und Sn, Fe und Mo können papierchromatographisch erfaßt werden. — Colorimetrische Methoden sind vorgeschlagen für Cr und V, polarographische für Mo, Al, Co, Cu, Ni, Mn, Cr, Fe, amperometrische für V. Auch Spektrographie, Fluorescenz- und Röntgenanalyse werden verwendet. Neutronenbeschuß und Massenspektrographie haben in der Praxis noch keinen Eingang gefunden. — Anschließend behandeln die Verff. die Bestimmungsmethode der in Titan und seinen Legierungen vorkommenden Elemente, nämlich Al, B, Ca, C, Cl, Cr, Co, Cu, H, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Nb, N, O, P, Si, Ag, S, Ta, Sn, Ti, W, V, Zr. Ein großer Teil der in Betracht kommenden Verfahren ist von den Verff. und ihren Mitarb. bereits an anderen Stellen beschrieben worden.[2] (68 Literaturzitate). G. Denk

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1379—1383 (1955). Pitman-Dunn Labs., Frankford Arsenal, Philadelphia, Pa. (USA).

[2] Vgl. u. a. diese Z. **143**, 234 (1954); **144**, 52—57, 156, 213, 215 (1955); **146**, 68—71 (1955); **148**, 40—43, 382 (1955/56); **149**, 432 (1956).

Zur emissionsspektrochemischen Analyse von Vanadium und Eisen in Titantetrachlorid beschreiben H. V. Malmstadt und R. G. Scholz[1] ein Verfahren, bei dem das Analysenmaterial in wäßriger, salzsaurer Lösung zwischen zwei horizontal stehende Graphitelektroden mit Sauerstoff als Preßgas gesprüht und hier durch eine gesteuerte Funkenentladung angeregt wird. Die Auswertung erfolgt in üblicher Weise mit Hilfe von Eichkurven an Hand synthetisierter Standardproben, deren Herstellungsgang im einzelnen beschrieben wird. Folgende Analysenpaare werden verwendet: V 2687,96:Ti 2695,8 sowie V 2687,96:Ti 2688,82 und Fe 2382.04:Ti 2474,19. Bei 10 Analysen beträgt die mittlere Abweichung vom Mittelwert der bestimmten Konzentrationen für Vanadium 1,2% und für Eisen 5%.

J. van Calker

Die Bestimmung von Kohlenstoff in Tantal führen A. F. Torrisi, J. L. Kernahan und R. E. Fryxel[2] nach dem *Vakuumverbrennungsverfahren* von W. M. Murray und L. W. Niedrach[3] durch und ergänzen deren Apparatur durch die in Abb. 1 gezeigte Halterung für die unmagnetischen Proben. Die Vorrichtung

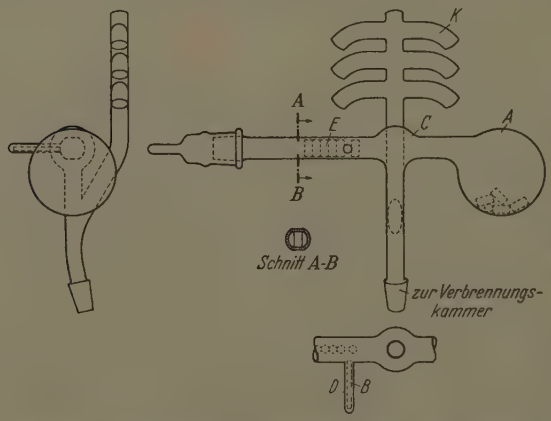

Abb. 1. Apparatur zur Bestimmung von Kohlenstoff in Tantal nach Torrisi u. Mitarb.

arbeitet so, daß man die Probe in kleinen magnetischen Stahlgefäßen (*E*) in das links befindliche Rohr bringt. Mit Hilfe eines Magneten führt man nun ein einzelnes Gefäß nach *C*, wo es ausgeschüttet und damit der Inhalt in den Verbrennungstiegel gebracht wird. Damit die anderen Gefäße durch den Magneten nicht mitgenommen werden, schiebt man den spitzen Glasstab *B* in *D* vor. Die leeren Gefäße *E* werden in *A* gesammelt. Da Tantaloxyd bei der Arbeitstemperatur im Tiegel nicht schmilzt, wird die Entgasung nach der Verbrennung von 3—4 Proben wegen des schlechten Wärmekontaktes mit dem Tiegel erschwert. Zur Behebung der Schwierigkeit befinden sich im Teil *K* magnetische Stahlproben, die zwischen je 2 oder 3 Tantalproben verbrannt werden. Das dabei entstehende Eisenoxyd schmilzt mit dem Tantaloxyd zusammen und bildet damit eine Schlacke mit kleiner Oberfläche, die keine Ent-

[1] Analyt. Chemistry **27**, 881—883 (1955). Univ. Urbana, Ill. (USA).
[2] Analyt. Chemistry **26**, 733—734 (1954); General Electric Co., Pittsfield, Mass.
[3] Ind. Eng. Chem., anal. Edit. **16**, 634 (1944); vgl. diese Z. **129**, 446 (1949).

gasungsschwierigkeiten bietet. — Die Verbrennung der Tantalproben (0,2—0,5 g) erfolgt zwischen 800 und 1400° C in 5—20 min. Bestimmungen in Proben mit 0,002 bis 0,007% C ergaben eine Standardabweichung von etwa 0,0006%. Die Methode nach E. L. Bennet, J. H. Harley und R. M. Fowler[1] liefert etwas höhere Resultate. H. Kurtenacker

Eisen, Stahl. *Über die Technik der Mikroanalyse besonders in der Eisenforschung* geben W. Koch und H. Malissa[2] eine ausführliche Übersicht. Die Mikroanalyse umfaßt den Bereich der Zentigramm-, Milligramm-, Mikrogramm(μg)- und Nanogramm(ng = 0,001 μg)-Verfahren. Bei mikrochemischen Arbeiten haben die Blindwerte besondere Bedeutung, die aus den Chemikalien, dem Filtrierpapier und den Geräten in die Analyse eingeschleppt werden, ferner spielen die Oberflächenreaktionen (Austauscherwirkung der Filtrierpapiere, Adsorptionserscheinungen an Gefäßwänden, Wasserhäute an Wägegeräten usw.) eine große Rolle. Nach Besprechung dieser Faktoren erläutern die Verff. die Arbeitsgeräte und ihre Handhabung eingehend. Im einzelnen werden behandelt die Wägegeräte, die Geräte für das Auflösen und Erhitzen, Glühen und Aufschließen, ferner die Geräte für die verschiedenen Trennverfahren (Fällen, Dekantieren, Filtrieren, Ausschütteln, Extrahieren, Verflüchtigen, Elektrolysieren). Schließlich werden die Technik einzelner Bestimmungsverfahren, wie Photometrieren, Titrieren und anhangsweise die Technik der polarographischen und spektrographischen Untersuchung besprochen. Die in zahlreichen, sehr guten Abbildungen veranschaulichten Geräte entstammen zum Teil der Grazer mikrochemischen Schule (F. Pregl, F. Emich, J. Donau, G. Gorbach), zum andern Teil sind sie im Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, von den Verff. neu entwickelt worden.

In Fortführung des vorstehenden Berichtes behandeln W. Koch und S. Eckhard[3] die *Methoden zur spektrochemischen Untersuchung isolierter Gefügebestandteile in Stählen.* Wegen der sehr wechselnden Zusammensetzung der Gefügebestandteile ist das übliche Verfahren mit Leitproben nicht anwendbar. Demnach wird ein leitprobenfreies Verfahren entwickelt, bei dem die photographische Platte zur Messung der Lichtintensität dient und die Konzentrationen aus Eichkurven entnommen werden. Die Grundlagen und die Durchführung des Verfahrens werden eingehend besprochen. Die einzelnen Bestandteile lassen sich in Mengen bis herab zu 50 μg auf 2,5—3% genau bestimmen. Die Elemente Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel und Phosphor sind spektralanalytisch nicht zu erfassen. Ihre Bestimmung erfolgt daher durch andere mikroanalytische Verfahren. Ebenso werden die Hauptbestandteile der Legierungen meist mit Hilfe anderer Verfahren, z. B. titrimetrisch, bestimmt. Ein großer Vorzug der spektrochemischen Verfahren ist auch ihr geringer Zeitbedarf, der häufig weniger als $^1/_{10}$ der sonst erforderlichen Zeit beträgt.
A. Kurtenacker

Die Bestimmung von Phosphor in Eisen mittels Aktivierungsanalyse beschreibt W. Herr[4] und gibt folgende *Arbeitsvorschrift.* Stücke von 1—2 g des zu untersuchenden Eisens werden in Aluminiumfolie eingewickelt und ungefähr 6 Wochen im Reaktor mit einem Neutronenfluß von 10^{12} Neutronen/sec/cm^2 bestrahlt. Gleichzeitig mit dem Eisen bestrahlt man als Standards in Quarz eingeschmolzene Proben von $Mg_2P_2O_7$ unter gleichen Bedingungen. Nach beendeter Aktivierung ätzt man das

[1] Analyt. Chemistry **22**, 445 (1950); vgl. diese Z. **133**, 235 (1951).
[2] Arch. Eisenhüttenwes. **27**, 13—24 (1956). Max-Planck-Inst, Eisenforsch. Düsseldorf.
[3] Arch. Eisenhüttenwes. **27**, 165—176 (1956).
[4] Arch. Eisenhüttenwes. **26**, 523—526 (1955). Max-Planck-Inst. f. Chemie, Mainz.

Eisen oberflächlich mit verdünnter HNO_3 an, um es von anhaftenden Verunreinigungen zu befreien, trocknet und wägt es. Dann löst man es in kalter, etwa 20%iger Salpetersäure zusammen mit 300 mg $Mg_2P_2O_7$ und 100 mg Kobalt (als Zurückhalteträger), fügt zwecks Oxydation allen Phosphors zu PO_4^{3-} etwas $KMnO_4$ zu und beläßt einige Stunden auf dem Wasserbad. Um zu verhindern, daß beim Auflösen des Metalls Radio-Phosphor etwa als Phosphin entweicht, ist das Lösen in einem Kolben mit Waschaufsatz vorzunehmen; die im Waschaufsatz befindliche Absorptionslösung ($CuSO_4$) fügt man hinterher zur Analysenlösung. Nunmehr wird nach Zugabe von NH_4NO_3 aus der Lösung Phosphor als Ammoniumphosphomolybdat gefällt, dieses abzentrifugiert, ausgewaschen und in konz. Ammoniak gelöst. Man trennt von Spuren aktivem $Fe(OH)_3$ ab, und fällt nach Zugabe von etwas Eisen als Träger aus der Lösung nochmals Ammoniumphosphomolybdat. Diese Reinigungsfällung wird nochmals wiederholt, schließlich das Phosphat aus citronensaurer Lösung als $MgNH_4PO_4$ gefällt, zu $Mg_2P_2O_7$ verglüht und gewogen. Abfallskurve (Halbwertszeit 14,3 Tage) und Al-Absorptionskurve erlauben es, die radiochemische Reinheit des ^{32}P zu überprüfen. Es ist im Fensterzählrohr oder Flüssigkeitszählrohr zu messen. Die im Eisen vorhandene Phosphormenge x ergibt sich nach der Gleichung:

$$\frac{^{32}\text{P-Aktivität im Eisen}}{^{32}\text{P-Aktivität im Standard}} = \frac{xy}{\text{Gewicht des Standards}}.$$

Dabei ist y = chemischer Ausbeutefaktor, der sich aus der $Mg_2P_2O_7$-Ausbeute der Probe ergibt.

Die Prinzipien der Aktivierungsanalyse werden eingehend beschrieben, die Auswertung von Zerfalls- und Absorptionskurven an Beispielen erläutert. Auf die Möglichkeit, weitere Elemente durch Aktivierungsanalyse ohne besondere chemische Abtrennung zu bestimmen, wird hingewiesen. F. Weigel

Die Bestimmung von Molybdän in Stahl kann nach einem von A. M. Ghe und A. R. Fiorentini[1] entwickelten Verfahren erfolgen, indem man das Molybdän von den anderen Metallen chromatographisch an einer Cellulosesäule trennt und dann als Molybdänthiocyanatkomplex colorimetrisch erfaßt. Molybdän wird aus Phosphorsäure-Schwefelsäurelösungen zum Unterschied von Cu, V, Co, Cr, Fe, Ni und Mn an der Cellulosesäule bei Verwendung von Acetylaceton als Lösungsmittel nicht adsorbiert. — *Ausführung.* Die benutzte Apparatur besteht einfach aus einem Glasrohr von 20 cm Länge und 0,5 cm Durchmesser, das im unteren Teil verengt ist, wo ein Wattepfropfen das Cellulosepulver (Whatman, Standard Grade) festhält, das unter bekannten Standardbedingungen zu 11,5 cm Höhe eingefüllt wird. Eine vorangehende Präparierung wird nicht vorgenommen. Die Elution führt man ohne Durchsaugen aus, damit eine lockere Schichtbildung und saubere Zonentrennung stattfindet. Man löst 0,25 g Stahl in der Kälte in 3 ml 1:8 verdünnter Schwefelsäure und digeriert auf dem Sandbad unter Ersatz der verdampften Schwefelsäure bis zum völligen Aufschluß. Dann fügt man 4 ml Phosphorsäure-Schwefelsäuremischung [15 ml Schwefelsäure (D 1,8) + 15 ml Phosphorsäure (D 1,71) + 70 ml Wasser] und nach und nach weitere 5 ml zu. Man oxydiert in der Wärme mit in Abständen zugefügten 30 Tropfen Salpetersäure (D 1,4), dampft auf etwa 7 ml ein und verdünnt mit Schwefelsäure (1:8) im Meßkolben auf 10 ml. 0,3 ml dieser Lösung werden chromatographiert und mit 6 ml Acetylaceton eluiert. Die Metalle außer Mo bleiben quantitativ auf der Säule. Das in einem Scheidetrichter befindliche Eluat versetzt man — in dieser Reihenfolge — mit 9 ml 1:4 verdünnter Schwefelsäure, 50 ml Äthyläther, 5 ml 10%iger Kaliumthiocyanat-

[1] Ann. Chimica **45**, 400—405 (1955). Univ. Bologna (Italien).

lösung und 10 ml Zinn(II)-chloridlösung (62,5 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ + 50 ml konz. Salzsäure + 200 ml Wasser). Nach Schütteln und Abscheiden bringt man die vom Molybdänthiocyanat-Komplex gelborange gefärbte, ätherische Lösung in die Küvette, verdünnt mit Äther zu 100 ml und mißt die Extinkton binnen 15 min nach Zinn(II)-chlorid-Zusatz bei 525 mμ. Die Eichkurve ermittelt man mit einer Standardlösung von 1,83 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ in 1000 ml Wasser. 1 ml davon versetzt man mit 6 ml Acetylaceton im Scheidetrichter und verfährt wie vorhin angegeben. Die Differenz zwischen dem wirklichen und dem gefundenen Prozentgehalt an Mo beträgt ± 0,02% bei Mo-Gehalten von 0,05—3% Mo.

H. Freytag

Bei der komplexometrischen Manganbestimmung in Spiegeleisen und anderen Ferromanganlegierungen maskieren H. Flaschka und R. Püschel[1] Eisen mit Cyanid[2] und Titan sowie Aluminium mit Tiron (1,2-Dioxy-benzoldisulfonsäure-3,5). Es werden 2 Verfahren mitgeteilt, von denen das erste (A) für kleine bis mittlere Mn-Gehalte neben nicht zu viel Eisen geeignet ist. Für *Spiegeleisen* und ähnliche Proben mit großem Verhältnis Fe : Mn wird Verfahren B empfohlen, bei dem vor der Bestimmung das Mangan mit Hilfe von Chlorat[3] von der Hauptmenge Eisen abgetrennt wird. Dieses Verfahren kann auch zur *Manganbestimmung in Stählen* dienen, doch sind die bekannten photometrischen Methoden in diesem Fall günstiger. Auf die Möglichkeit, Eisen mittels Zinkoxyd[4] abzutrennen, wird hingewiesen. Die mitgeteilten Beleganalysen weisen Gehalte zwischen 11,7% und 77,8% Mn auf; die Abweichungen vom Sollwert liegen stets unter ± 0,5%. — *Verfahren A.* Man löst 5 g der Probe in Königswasser, verdünnt auf etwa 100 ml, filtriert durch ein Papierfilter und wäscht den Rückstand aus. Falls der Gehalt der Probe an Silicium hoch ist, verascht man das Filter, schließt mit Na_2CO_3 + KNO_3 auf, nimmt mit Salpetersäure (1 : 5) auf, filtriert und gibt dieses Filtrat zur Probelösung, die man dann auf 250 ml auffüllt. Man entnimmt 50 ml, gibt kleine Mengen Ascorbinsäure bis zum Verschwinden der gelben Farbe des Eisen(III)-Ions zu, versetzt nacheinander mit Ammoniaklösung (1 : 1) bis zum Bestehenbleiben einer schwachen Trübung, ferner mit etwa 0,5 g KCN und einer bekannten, überschüssigen Menge an 0,1 m Komplexon III-lösung (37,22 g im Liter) und bringt zum Sieden, wobei die Lösung klar und schwach gelb wird. Darauf verdünnt man auf etwa 150 ml und fügt 10 ml Pufferlösung (13,5 g NH_4Cl + 88 ml konz. Ammoniak in 250 ml), 5 ml Tironlösung (0,2% in Wasser) sowie nach Umrühren genügend Indicatorpulver (1 Teil Eriochromschwarz T + 200 Teile NaCl) hinzu, um eine deutliche blaugrüne Färbung zu erhalten. Unter Rühren titriert man sodann mit 0,1 m $MgSO_4$-Lösung (12,04 g im Liter; eingestellt gegen die Komplexon III-lösung) auf Rot, dann wieder mit Komplexon III-lösung auf Blaugrün und wiederholt dies mehrere Male. Als Berechnungsgrundlage nimmt man das Mittel aus mehreren Ablesungen. Zur Berechnung dient die folgende Formel: $\% Mn = 0{,}5493 \cdot (a - f \cdot b)/G$; hierin bedeuten a = Milliliter Komplexon III-lösung, f = Faktor der $MgSO_4$-Lösung, b = ml $MgSO_4$-Lösung, G = Einwaage in Gramm. — *Verfahren B.* 2 g der Probe löst man in Salpetersäure (Salzsäure nur verwenden, wenn notwendig), füllt auf 250 ml auf und entnimmt 50 ml, die man bis auf 15 ml eindampft. (Ist HCl vorhanden, so muß mehrmals mit Salpetersäure abgeraucht werden). Sodann gibt man 3 g $KClO_3$ in Anteilen zu je 1 g hinzu und erhitzt nach jeder Zugabe bis zum Auftreten weißer Dämpfe. Das gefällte Mangandioxyd sammelt man in einem Filtertiegel und wäscht 3 mal mit je 10 ml kaltem Wasser

[1] Chemist-Analyst **44**, 71—73 (1955). Techn. Hochsch. Graz (Österreich).

[2] Vgl. Flaschka, H., u. R. Püschel: diese Z. **143**, 330 (1954).

[3] Kinder, H.: Stahl u. Eisen **35**, 918 (1918).

[4] Flaschka, H., A. M. Amin u. R. Zaki: Chemist-Analyst **43**, 67 (1954); vgl. diese Z. **147**, 364 (1955).

und 2 mal mit heißem Wasser. An den Wänden des Fällungsgefäßes anhaftenden Niederschlag löst man in 10 ml konz. Salzsäure, gibt die Lösung in den Filtertiegel, beläßt sie darin einige Zeit, fügt dann 5 ml 5%ige wäßrige Hydroxylaminhydrochloridlösung hinzu, wartet bis zur völligen Auflösung des Niederschlages, saugt schließlich ab und wäscht mit Wasser. Zur erhaltenen Lösung gibt man kleine Anteile Ascorbinsäure, bis die gelbe Fe^{3+}-Farbe verschwunden ist und verfährt weiter, wie unter A beschrieben. F. Schärtl

Über die Bewertung und den Nachweis optischer Aufheller berichtet A. Schlachter[1]. *Ausführung.* Vollgebleichte Baumwollnessellappen erhitzt man mit 40 mg/l des zu prüfenden Aufhellers in wäßriger oder Waschpulverlösung bei einem Flottenverhältnis 1:20 auf 90—95° C, beläßt 10—15 min bei dieser Temperatur, läßt danach bis zum Abfall der Temperatur auf 40° C nachziehen und spült mit dest. Wasser gut aus. Bei neuen, ungebrauchten Textilien schneidet man Streifen und benutzt diese direkt zur Tüpfelprobe. Bei Waschpulvern und Seifen, die maximal nur 0,03% Aufheller enthalten, muß man mittels Konzentrationsreihen versuchen, den ungefähren Gehalt zu ermitteln, um jeweils einigermaßen gleiche Weißtönermengen auf die Faser zu bekommen. Am schwierigsten sind gebrauchte und sehr oft mit verschiedensten Waschmitteln behandelte Wäschestücke zu testen. — Die präparierten Gewebestreifen heftet man mit Zwischenräumen nebeneinander auf einen Holzrahmen, so daß sie frei liegen, bringt auf die Streifen je 1 Tr. der Reagenslösungen (Schwefel-, Salz- oder Ameisensäure, Natron- oder Chlorlauge, Nitritlösung oder andere; über Konzentrationen werden keine Angaben gemacht) und beobachtet die Farbänderungen im UV-Licht nach 1 und 10 min und nach einigen Stunden. Man kann die gleichen Reaktionen auch durch tropfenweise Zugabe der Reagentien zu wäßrigen Aufhellerlösungen anstellen, im UV- und Tageslicht beobachten und somit die Ergebnisse der Tüpfelproben ergänzen. Durch Testversuche mit bekannten Weißtönern in der angegebenen Weise können qualitative Rückschlüsse auf die Anwesenheit derartiger Stoffe gezogen werden. Quantitative Aussagen sind nur durch Messung der Fluorescenzstärken und Bestimmungen der Absorptionsspektren zu machen. H. Pohl

Die Reinigungswirkung verschieden zusammengesetzter Polyäthylenoxydäther von Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl- und Octadecylalkohol vergleichen J. V. Karabinos, G. E. Bartels und G. E. Kapella[2] unter Verwendung eines Launderometers nach Th. H. Vaughn und H. R. Suter[3] nach einer von A. T. Ballun, J. N. Schumacher, G. E. Kapella und J. V. Karabinos[4] früher beschriebenen Analysentechnik. Als Kriterium der Reinigungswirkung werden die Feststoffauswaschung (soil removal) und die Erhaltung der Weiße (Whitness retention) des Gewebes bei Verwendung weichen und harten Wassers ermittelt. Aus einigen Diagrammen ist ersichtlich, daß, wenn der Reinigungswert einer Mischung aus 20% der früher[3] hergestellten Polyäthylenoxydäther, 20% Natriumpyrophosphat, 20% Natriumtripolyphosphat, 39% wasserfreier Soda und 1% Carboxymethylcellulose gleich 100% angenommen wird, die obengenannten Äther, je nach ihrem Gehalt an Äthylenoxyd bis zu 130% Wirkungswert aufweisen. K. Söllner

Verseifungsmethode für Harzsäureester. Bei der Verseifung der Harzsäureester ist nach A. E. Johnson und R. V. Lawrence[5] ein Zusatz von Hydrazin zu emp-

[1] Fette u. Seifen **56**, 9—13 (1954). Farbenfabriken Bayer A.-G., Leverkusen.

[2] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **31**, 419—420 (1954). Blockson Chem. Comp., Joliet, Ill. (USA).

[3] J. Amer. Oil. Chemists' Soc. **27**, 240 (1950).

[4] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **31**, 20 (1954).

[5] Analyt. Chemistry **27**, 1345—1346 (1955). Naval Stores Station, Olustee, Fla.

fehlen. Dadurch wird der Verseifungsprozeß beschleunigt und dunkle Harze werden gebleicht, so daß das Titrationsende in der hellen Seifenlösung gut zu sehen ist. — *Ausführung.* Man versetzt 1 g Probe mit 25 ml einer filtrierten Lösung von 40 g KOH + 20 g 85%igem Hydrazinhydrat in 1 l n-Hexylalkohol und hält 1 Std am Rückflußkühler in gelindem Sieden. Nach dem Abkühlen fügt man 50 ml neutrales Äthanol oder Isopropanol zu und titriert mit 0,25 n oder 0,5 n Salzsäure gegen Phenolphthalein als Indicator. Der Blindwert der Reagentien ist gleichzeitig zu bestimmen. — Mit reinem Methyldehydroabietat, mit dem Lacton von Oxytetrahydroabietinsäure und anderen Stoffen ergaben sich auf wenige Zehntel der Einheit reproduzierbare Verseifungszahlen; die Mittelwerte wichen von den theoretischen Werten (178,4 bzw. 184,5) nur um 0,1 ab. R. Helmers

Bestimmung von Metallspuren in Petroleum. L. W. Gamble und W. H. Jones[1] berichten über eine spektrographische Methode zur Bestimmung von *Spuren* von *Nickel, Vanadium, Mangan und unter Umständen Eisen, Natrium und Kupfer in Petroleum.* An Hand von Versuchsergebnissen zeigen die Verff., daß zur Vorbereitung der Proben eine Naßveraschung der vielfach üblichen Trockenveraschung vorzuziehen ist, da hierbei die Spuren vollständiger erfaßt werden. — *Arbeitsweise.* Zu 10 g Probe werden 2 ml einer Lösung von 0,2 g/ml Magnesiumnitrat in Äthanol als spektrochemischer Puffer, genau 1 ml äthanolischer Kobaltnaphthenatlösung (0,015 mg Co/ml) als innerer Standard und 10 (—20) ml Schwefelsäure zugegeben. Diese Mischung wird dann schnell erhitzt und nach dem Abklingen des Schäumens ist das Öl in wenigen Minuten verkohlt. Die Veraschung wird bei etwa 540° C in einem Muffelofen vorgenommen. Die dazu benötigte Zeit liegt zwischen 4 und 16 Std und richtet sich nach der Menge und Art des Öls. Nach dem Abkühlen wird die Asche in einem Achatmörser gründlich gemörsert. Das Pulver wird aus einer Becherelektrode mit Mittelstift in einem elektrisch gezündeten Wechselstromdauerbogen von 10 A verdampft. Es wurde ein 1,5 m ARL-Gitterspektrograph, (Modell 2060) benutzt. Als Analysenlinien dienten Ni/3002,5 und 3050,8; V/3183,4 und Mn/2576,1 Å, deren Intensitäten auf die Kobaltlinie Co/3044,0 Å bezogen wurden. Nach dieser Methode konnten Spuren in der Größenordnung von 0,3—2,0 ppm. bestimmt werden. Für geringere Gehalte wird vorgeschlagen, eine größere Probenmenge zur Analyse heranzuziehen. In Tabellen wird sowohl die Reproduzierbarkeit der spektroskopischen Messung als auch ein Vergleich der Analysenergebnisse mit colorimetrisch gefundenen Werten angegeben. F. Rosendahl

Für die Bestimmung von Bleitetraäthyl in Vergaserkraftstoffen gibt W. Meine[2] eine sehr genaue, in kurzer Zeit ausführbare *flammenphotometrische* Methode an. Verwendet wird ein Spektralphotometer M4 Q (Zeiss, Oberkochen) mit Flammenzusatzgerät. Als Brennergas dient ein Wasserstoff/Sauerstoffgemisch, wobei der Sauerstoffdruck auf 0,32 Atü und der Wasserstoffdruck auf 195 mm WS eingeregulert wird. Die Benzinproben befinden sich in kleinen Glasbechern, die durch Deckel verschlossen sind. Die Ansaugcapillare des Brenners taucht durch eine enge Öffnung des Deckels in die Flüssigkeit ein. Dadurch sollen Brände durch verdampfendes Benzin sowie Anreicherung von Bleitetraäthyl vermieden werden. Für eine Abbrandzeit von 2 min reicht eine Becherfüllung aus, während die Ablesung bedeutend schneller erfolgen kann. Zur Messung wird die Emissionslinie des Bleis bei 4060 Å herangezogen. Verf. arbeitet nach einer Eichkurve, die es ermöglicht, Gehalte bis hinauf zu 0,090 Vol-% Bleitetraäthyl in Benzin zu erfassen. Bei jeder Messung werden Photometerspaltbreite und Empfindlichkeit an Hand einer unverbleiten Probe und einer Standardprobe von 0,09 Vol-% so nachjustiert, daß die

[1] Analyt. Chemistry 27, 1456—1459 (1955). Esso Standard Oil Co., Baton Rouge, La.
[2] Erdöl u. Kohle 8, 711—712 (1955). Esso A.G., Hamburg-Harburg.

Meßwerte mit der Eichkurve übereinstimmen. Es muß besonders darauf geachtet werden, daß bei verschiedenen Kraftstoffen der Flammenuntergrund des unverbleiten Benzins stark schwankt, und damit jeweils spezielle Eichkurven aufgenommen werden müssen. In einer Tabelle sind für die Unterschiede im Untergrund Beispiele angegeben. Ein Vergleich zwischen der chemischen Bestimmung nach DIN 51769 und der flammenphotometrischen Methode zeigt eine gute Übereinstimmung. Die Streuung wird für die flammenphotometrische Analyse mit $\pm$ 0,0005 Vol-% angegeben. F. ROSENDAHL

Chromatographische Trennung organischer Schwefelverbindungen aus Mineralöldestillaten. Auf Grund des polaren Charakters der in den Mineralöldestillaten vorkommenden Schwefelverbindungen, wodurch diese an Adsorbentien fester haften als die Kohlenwasserstoffe, versuchten V. HESP und Frau J. BARABÁS[1] die chromatographische Trennung der organischen Schwefelverbindungen aus den Mineralöldestillaten. Die Auswahl der besten Adsorbentien erfolgte durch Bestimmung der Benetzungswärme, welche zur Beurteilung der Aktivität des Adsorbenses geeignet ist. Da die Benetzungswärme nicht nur von der chemischen Zusammensetzung des Adsorbenses, sondern auch von der Qualität und Größe der Oberfläche abhängig ist, wurden weitläufige Versuche angestellt, aus welchen sich ergab, daß sich Silicagel am besten bewährt, Bauxit und Tonerde aber auch verwendbar sind. Zu Modellversuchen wurde die „kleine ASTM"-Säule mit 80 g bei 180° C getrocknetem Silicagel von 105 μ Korngröße gefüllt, 15—20 ml Gemische bekannter Zusammensetzung aufgegossen, dann 40 ml Äthanol zur Entwicklung des Chromatogrammes und Verdrängung der adsorbierten Verbindungen verwendet. Am stärksten werden die ringförmigen Sulfide, Alcansulfide und Mercaptane am Silicagel gebunden. Ihre Trennung von den Paraffin- und aromatischen Kohlenwasserstoffen ist befriedigend, auch die quantitative Auswertung der Chromatogramme ist durchführbar. Die Reihenfolge der Adsorption ist von den bisherigen Angaben abweichend, da die Alcanthiole stärker adsorbiert werden als die Alcandisulfide. Die Versuche ergaben, daß die Stärke der Adsorption in der Reihenfolge Alcandisulfide, Thiophenderivate, Aryldisulfide, Alcanthiole, aromatische und Cycloalcanthiole, Alcansulfide, Cycloalcansulfide ansteigt. Auch die angegebene Genauigkeit (2%) ist nur in besonderen Fällen möglich. Die Trennung ist von der Temperatur wenig beeinflußt, bei Steigerung dieser wird die Adsorption etwas besser, erreicht bei 50° C den Höhepunkt und nimmt dann wieder ab. J. PLANK

Die Bestimmung stickstoffhaltiger Verbindungen des Pyrrol-Indol-Carbazoltyps, die die Schaumbildung in Dieselölen beeinflussen, mittels UR-Spektroskopie wird von A. POZEFSKY und I. KUKIN[2] beschrieben. Quantitative Untersuchungen an einer Reihe von Verbindungen dieser Gruppe ergaben, daß Lage und Extinktion der UR-Absorptionsbande der N-H-Valenzschwingung bei 3480 cm^{-1} nur in engen Grenzen variieren, so daß selbst bei Benutzung der maximalen Extinktion eine Gruppenanalyse möglich ist. Die mittlere Eichkurve entspricht etwa der des Pyrrols, der Fehler der Analyse hängt wesentlich von der Wellenlängendifferenz gegenüber der benutzten mittleren Wellenlänge ab. (Standardabweichung $\sim$ 0,34 mMol/l bei 18 synthetischen Mischungen.) — Auf die Analyse von Dieselölen (N-Gehalt $<$ 0,05%) läßt sich das Verfahren übertragen, wenn man wegen der Interferenz der intensiven C-H-Banden das Grundlinien-(base line)-Verfahren an-

[1] Magyar Kémikusok Lapja **10**, 269—273 (1955) [Ungarisch]. Hochdruck-Forsch.-Inst., Budapest.

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1466—1468 (1955). Gulf Res. & Developm. Co., Pittsburgh, Pa. (USA).

wendet. Als Nachweisgrenze der Methode werden 0,002% N angegeben. Die Ergebnisse bei einigen Dieselölen verschiedener Provenienz standen in guter Übereinstimmung mit der beobachteten Stabilität der Öle. Hydroxylgruppen in Carbonsäuren sowie aromatische Amine könnten durch Überlagerung stören, sie lassen sich durch Untersuchung des Gesamt-Spektrums oder einfache chemische Prüfungen erkennen. Bisher wurde das Auftreten solcher Verbindungen nicht beobachtet. Aliphatische Amine stören nicht wegen der geringen Extinktion der NH-Schwingungen. Die Messungen wurden an verdünnten CCl_4-Lösungen (Schichtdicke 16 mm) vorgenommen, um gegebenenfalls Assoziation zu vermeiden. Dieselöle wurden so verdünnt, daß das Extinktionsmaximum der NH-Gruppe bei 0,5 lag (1,5—4 g/25 ml). Verff. benutzen ein Einzelstrahlspektrometer (Perkin Elmer 12B) und korrigieren für die Lösungsmittelextinktion. Eichkurve und Analysenergebnisse werden angegeben. H. Specker

Fette. D. S. Bolley[1] untersucht in einer kritischen Betrachtung die bisher bekannten *Methoden zur Bestimmung der Ungesättigtheit von Fetten und ihren Derivaten*. Die Art der vorliegenden Doppelbindungen (konjugiert oder nicht konjugiert) kann man durch chemische Dienbestimmungsmethoden oder durch Ultraviolettabsorption ermitteln. *Nichtkonjugierte Doppelbindungen* können nach den bekannten Methoden der Jodzahlbestimmung, insbesondere nach der Wijsschen Standardmethode ermittelt werden. Typische Öle mit nichtkonjugierten Bindungen sind *Leinsamen-, Baumwollsamenöl* usw. — Zur Untersuchung von Fetten mit konjugierten Doppelbindungen (*Holzöl, Ricinusöl*) ist noch keine allgemein anerkannte Standardmethode bekannt. Die bisher durchgeführten Untersuchungen lassen aber erwarten, daß die Hydrierverfahren, sowie die von F.C. Planck u. Mitarb.[2] modifizierte Methode nach Rosenmund und Kuhnhenn sich als brauchbar erweisen werden. Zur Bestimmung des Grades der Konjugation eines Öles sind die Dirhodan-, Tetrabromid- und Hexabromidmethode anwendbar, die auch als Grundlagen der modernen Spektralmethoden dienen. H. Kurtenacker

Zur Bestimmung von Peroxyden in Fetten und Fettsäuren verbessern und modifizieren J. Glavind und S. Hartmann[3] ihre früher beschriebene[4] colorimetrische Dichlorphenolindophenolmethode. Die Extinktion der erhaltenen Lösung hängt vom Lösungsmittel ab. Setzt man die Extinktion bei Verwendung von Äthanol und einer gegebenen Konzentration gleich 1,00, so ist sie ungefähr gleich, wenn an Stelle von Äthanol unter sonst gleichen Bedingungen Methanol, Butanol, Amylalkohol, Aceton oder Äthylacetat benutzt werden, sie erreicht aber nur den Wert 0,60 bei Verwendung von Chloroform, Benzol oder Xylol. Auch Salze, z. B. Magnesiumchlorid, haben einen Einfluß auf die Extinktion. Zur Durchführung der Reaktion genügt Erhitzen auf 70° C während 20 min. Die Bestimmung läßt sich aber auch bei Raumtemperatur ausführen, wenn dem Reaktionsgemisch (5 ml) 1 Tr. einer Lösung von 100 mg $FeCl_3$ in 100 ml absolutem Alkohol zugesetzt werden. Die Reaktion muß unter Sauerstoffausschluß stattfinden (Durchströmung der Lösung mit N_2). Die Schwierigkeit, daß anwesende Phosphatide die Reaktion nach der Rhodanidmethode stören, weil Eisen von den Phosphorsäuregruppen der Phospholipoide

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **32**, 235—240 (1955). Baku Castor Oil Co., Bayonne, N. J. (USA).

[2] Vgl. diese Z. **142**, 156 (1954); **143**, 149 (1954); **144**, 299, 300 (1955).

[3] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **9**, 497—508 (1955). Polytechn. Inst. Kopenhagen (Dänemark).

[4] Hartmann, S., und J. Glavind: Acta chem. scand. (Kopenhagen) **3**, 154 (1949); vgl. diese Z. **132**, 206 (1951).

komplex gebunden wird, kann durch Erhöhung der Rhodanidkonzentration (von 0,12% auf 3,0% NH_4SCN) beseitigt werden. Als Ergebnis der Untersuchungen wird für die *Bestimmung von Peroxyden in Phospholipoiden* sowohl die Indophenol- als auch die Rhodanidmethode vorgeschlagen. Die letzte (unter Ausschluß von Luftsauerstoff ausgeführt) ist aber vorzuziehen. — *Indophenolmethode.* Eine geeignete Menge Lipoid wird in 5 ml eines Gemisches aus gleichen Teilen Chloroform und einer 20%igen äthanolischen $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$-Lösung gelöst und mit 2 Tr. Leuko-Reagens (siehe unten) sowie 1 Tr. einer 0,1%igen $FeCl_3$-Lösung in Äthanol versetzt. Nach 10 min erfolgt die Messung mit dem Spektrophotometer bei 530 mμ (0,001 mÄqu. in 5 ml Lösung besitzen einen Extinktionswert von ungefähr 1,35). Abwesenheit von Sauerstoff ist erforderlich (Durchströmung der Lösung in der Küvette mit N_2). — *Leuko-Reagens.* Man löst 2 g 2,6-Dichlorphenolindophenol in 200 ml heißem Wasser, filtriert und reduziert im Filtrat durch Zugabe von ungefähr 1 g Ascorbinsäure. Der Niederschlag des entstandenen Dichlordioxydiphenylamins wird auf einer Glassinternutsche abfiltriert und mit bidest. Wasser gewaschen. Man löst dann in wenig absolutem Äthanol, filtriert und schüttelt das Filtrat mit wenig Aktivkohle. Die Leukoverbindung wird hierauf durch Zugabe von bidest. Wasser ausgefällt, abfiltriert, gewaschen und im Vakuumexsiccator über Silicagel aufbewahrt (schneeweiße Nadeln, die nach längerer Zeit einen bläulichmetallischen Glanz annehmen). Die Leukoverbindung wird als 2%ige Lösung in absolutem Äthanol gebraucht. — *Rhodanidmethode.* Eine geeignete Menge Lipoid wird in 5 ml eines Lösungsmittelgemisches von Chloroform-Äthanol (1:1), das 6% Ammoniumrhodanid enthält, gelöst. Dann wird 1 Tr. einer 0,22%igen Eisen(II)-chloridlösung[1] zugegeben. Nach wenigen Minuten kann mit dem Spektrophotometer bei 500 mμ gemessen werden (0,0003 mÄqu. Peroxyde in 5 ml Lösung ergeben einen Extinktionswert von 1,0). Die Lösung muß vor der $FeCl_2$-Zugabe mit Stickstoff durchströmt werden. Bei beiden Methoden muß gegen entsprechende Blindwerte verglichen werden.

H. Kathen

Über die Bestimmung von analytischen Kennzahlen und die Erfassung von Sauerstoffgruppen in oxydierten Ölen berichten K. Meier, R. Milewsky und H. Wentzel[2]. Als Substanz zur Untersuchung dienten 9,12- und 10,12-Linolsäuremethylester sowie Leinölfettalkohole. Verff. untersuchten eine Reihe der verschiedensten Kennzahlen wie die Bestimmung des Peroxyd-, Carbonyl-, Hydroxyl- und Carboxyl-Sauerstoffs, der Esterzahl, sowie der Jodzahl, Hydrierjodzahl und des Äther-Sauerstoffs. Die angewandten Methoden werden beschrieben, die erhaltenen Werte diskutiert und der Einfluß verschiedener Reaktionsgruppen auf die einzelnen Kennzahlen verglichen, sowie theoretische Betrachtungen über die Ergebnisse angestellt. Es ergab sich, daß der Peroxyd-Sauerstoff bei der Bestimmung einer Reihe von Kennzahlen stört.

Doris Heiligmann

Zur raschen Aschebestimmung in Papier empfiehlt D. F. Petersen[3], 3—4 g des zu untersuchenden Papiers im Tiegelofen im Sauerstoffstrom zu verbrennen. Der Sauerstoff wird durch ein Kupferrohr, das in der Höhe des Tiegels endet, in den Ofen in raschem Strom eingeleitet. Die Verbrennung ist beendet, wenn die Weißglut im Tiegel aufhört (1 min).

R. Helmers

[1] Hergestellt nach Hills, G. L., und C. C. Thiel, J. Dairy Res. **14**, 340 (1946).

[2] Fette u. Seifen **57**, 702—710 (1955). Gelsenkirchen (K.M.) und Bochum (R.M. u. H.W.).

[3] Chemist-Analyst **44**, 46—47 (1955). Bergstrom Paper Comp., Neenah, Wisc.